Untersuchungen zur Bestimmung von Aciditätskonstanten aus potentiometrischen Titrationen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HUBERT MOHR
aus Germersheim

Marburg 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Untersuchungen zur Bestimmung von Aciditätskonstanten aus potentiometrischen Titrationen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HUBERT MOHR
aus Germersheim

Marburg 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 5.2.1979
Tag der mündlichen Prüfung: 7.2.1979

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Ebel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Klamberg

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Pharmazeutische Chemie des Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried E b e l .

An dieser Stelle danke ich allen, die diese Arbeit gefördert und unterstützt haben, insbesondere Herrn Prof. Ebel für seinen stets hilfreichen Rat und seine großzügige Unterstützung sowie allen Freunden und Mitarbeitern im Arbeitskreis für die wertvollen Diskussionen, Anregungen und Ratschläge.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Überblick	7
2.1	Linearisierung der Titrationskurve	7
2.2	Auflösung des Basisgleichungssatzes	9
3	Fehlerbetrachtungen	11
3.1	Fehler bei der pH-Messung	11
3.1.1	Eichung einer kombinierten Glaselektrode	11
3.1.2	Fehlerbetrachtung bei der Elektrodeneichung	14
3.1.2.1	Fehler der Elektrodenparameter	14
3.1.2.2	Fehlerfortpflanzung der Fehler der Elektrodenparameter	16
3.2	Auswirkung von Fehlern auf die Bestimmung von Aciditätskonstanten	22
3.2.1	Fehler bei der Bestimmung von Aciditätskonstanten durch Auflösung des Basisgleichungssatzes	22
3.2.2	Fehler bei dem Verfahren der Linearisierung der Titrationskurve	28
3.3	Fazit	32
4	Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung	35
4.1	Übersicht	35
4.2	Bestimmung von pK-Werten mit Hilfe der GRAN-Gleichung	36

		Seite
4.2.1	Ableitung des Verfahrens	36
4.2.2	Auswertung	40
4.2.3	Fehlerbetrachtung	49
4.2.3.1	Fehler in der Vorlagekonzentration der schwachen Säure	49
4.2.3.2	Fehler in den Elektrodenparametern	52
4.2.4	Verbesserung	56
4.2.5	Ergebnisse	65
4.2.6	Fazit	67
5	Titrationen in gemischten Lösungsmittelsystemen mit coulometrischer Reagenzerzeugung	69
5.1	Problematik des Arbeitens in gemischten Lösungsmittelsystemen	70
5.1.1	Die Bestimmung des komplexen Standardpotentials einer Meßkette	74
5.1.2	Die Bestimmung des komplexen Ionenproduktes eines gemischten Lösungsmittelsystems	78
5.2	Die coulometrische Titration	80
5.2.1	Die coulometrische Titration einer starken Säure	82
5.2.2	Weitere Bestimmungsmethode des komplexen Ionenproduktes	83
5.3	Die Multiparameterausgleichsrechnung	87
5.3.1	Die nichtlineare Regression bei der Auswertung von Titrationen	88
5.3.1.1	Ausgangswerte	95

Seite

5.3.1.2 Wichtung 96

5.3.2 Die nichtlineare Regression bei der Titration einer starken Säure 97

5.3.2.1 Bestimmung des Standardpotentials und des Ionenproduktes 98

5.3.2.2 Ergebnisse 100

5.3.3 Diskussion 109

5.3.4 Die Durchführung der nichtlinearen Regression bei coulometrischen Titrationen schwacher Säuren 120

5.3.4.1 Ergebnisse 121

5.3.5 Fazit 127

6 Praktische Durchführung 129

6.1 Elektroden 129

6.2 Lösungen 130

6.3 Reagenzdosierung 130

6.4 Rechner 131

6.5 Gerechnete Titrationskurven 131

6.6 Durchführung der volumetrischen Titrationen 132

6.7 Durchführung der coulometrischen Titrationen 133

7 Zusammenfassung 135

Literaturverzeichnis 137

Erläuterung der verwendeten Zeichen und Symbole 141

1 Einleitung

Viele Vorgänge im menschlichen Körper nach der Verabreichung eines Pharmakons sind pH-abhängig: Von der Freisetzung aus seinem Träger über die Auflösung, Resorption, Lipoid-Wasser-Verteilung, Membranpermeation, seine Affinität zum Rezeptor bis hin zu seiner Elimination.

Da sehr viele Arzneimittel schwache Säuren oder Basen sind, spielt deren pK-Wert und somit dessen Verhältnis zum pH-Wert in den verschiedenen Kompartimenten auf die genannten Vorgänge eine wesentliche Rolle.
Wird beispielsweise eine schwache Säure als Arzneimittel oral gegeben, laufen unter anderem folgende pH-abhängige Vorgänge ab [62]:
Zwischen den Feststoffpartikeln und dem Solvens Magensaft bildet sich eine Diffusionsschicht aus. Die Lösungsgeschwindigkeit dc/dt des Pharmakons, von der wiederum die Resorption beeinflußt wird, ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration dieser Diffusionsschicht $[H_3O^+]_D$ und der Aciditätskonstante der Säure. Dafür gilt die von NELSON und SCHALDEMOSE [55] modifizierte NOYES-WHITNEY-Gleichung (1.1) [58].

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot a \cdot c \cdot \frac{K_a}{[H_3O^+]_D} \qquad (1.1)$$

In dieser Gleichung bedeuten außerdem: k eine Geschwindigkeitskonstante, c die Wasserlöslichkeit der Säure und a die Oberfläche des ungelösten Arzneistoffes.

Die Membranpassage erfolgt in den meisten Fällen durch passive Diffusion der nichtionisierten lipophileren Form des Arzneimittels. Zwischen den beiden durch die Membran getrennten wäßrigen Kompartimenten bildet sich deshalb ein Diffusionsgleichgewicht der nichtionisierten Form des Pharmakons aus.
Für das Verhältnis zwischen ionisiertem und nichtionisiertem Anteil auf jeder Seite der Membran gilt näherungsweise die bekannte HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung (1.2).

$$pH = pK_a^c + \lg \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 10^{(pH - pK_a^c)} \qquad (1.2)$$

Die Konzentration des Arzneimittels auf beiden Seiten der Lipidbarriere ist also entscheidend abhängig von dem pK-Wert des Arzneimittels und der pH-Differenz der beiden Kompartimente. Dies beeinflußt auch den Diffusionsgradienten und damit die Geschwindigkeit der Membranpermeation.

Auch das Zustandekommen einer pharmakologischen Wirkung durch die Pharmakon-Rezeptor-Bindung wird oft vom Ionisationsgrad und damit vom pK-Wert eines Arzneimittels bestimmt.

Ebenso ist die Elimination eines Pharmakons oder seines Abbauproduktes in hohem Maße pH- und pK-abhängig. Ein hoher Ionisationsgrad beschleunigt die renale Ausscheidung und verlangsamt gleichzeitig die tubuläre Rückresorption.

Alle diese geschilderten Vorgänge sind natürlich nicht statisch, sondern laufen dynamisch ab, dennoch zeigen sie, daß die Aciditätskonstanten von Arzneimitteln wichtige Kenngrössen zur Beurteilung ihres pharmakokinetischen Verhaltens sind.

Ganz besonders gelten diese Betrachtungen für solche Arzneimittel, deren pK-Werte in der Größenordnung des Plasma-pH-Wertes von pH 7.4 liegen. Bei den Barbituraten etwa, mit pK-Werten zwischen 7.3 und 8, machen sich geringe Unterschiede im pH- oder pK-Wert schon recht stark im Ionisationsgrad bemerkbar: Ein Barbiturat mit dem pK-Wert 7.4 hat nach der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung einen Ionisationsgrad von 50 %, eines mit dem pK-Wert von 7.6 nur noch einen von ca. 38%. Diese Unterschiede wirken sich schon merklich im pharmakokinetischen Verhalten aus. Andererseits schwanken gerade die Literaturangaben für die pK-Werte von Barbituraten sehr stark (für Barbital von 7.43 [39] bis 7.98 [54]), so daß sich teilweise keine genaueren Vergleiche über das pharmakokinetische Verhalten von mehreren Barbituraten ziehen lassen.

Dieses Beispiel zeigt, wie wichtig eine möglichst genaue pK-Bestimmung ist.

Viele Arzneimittel sind aber nur in so geringer Konzentration wasserlöslich, daß es schwierig wird, genauere pK-Messungen vorzunehmen. Andererseits stellt sich die Frage, inwieweit sich die Gesetze der wäßrigen Chemie auf das Solvens Blut bzw.

Plasma übertragen lassen. Weitgehend ungeklärt ist auch das Verhalten einer schwachen Säure bei Verdünnung des physiologischen Puffersystems Blut durch Infusionen oder Blutersatzflüssigkeiten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem auch pK-Werte schwacher Säuren - als Modellsubstanzen wurden 4-Nitrophenol und Mandelsäure eingesetzt - in Gegenwart von Glucose verschiedener Konzentration als Beispiel einer inerten Substanz über das Verfahren der pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung (s. Kapitel 4) bestimmt. Es wurde eine Abhängigkeit der pK-Werte von dem Gehalt an Glucose gefunden. Bei einem Glucosegehalt von 5 % betrug die durchschnittliche Abweichung vom pK-Wert in reinem Wasser -0.05, bei 20 % -0.1, bei 50 % Glucose -0.2 pK-Einheiten.

Dieses Beispiel zeigt auch, daß die Aciditätskonstante keine absolute Stoffkonstante ist. Sie ist als Gleichgewichtskonstante von der Änderung der freien Enthalpie abhängig, und über die Gleichungen (1.3) und (1.4) mit der Enthalpie- und Entropieänderung verknüpft [47].

$$\Delta G = RT \cdot \ln K_a \qquad (1.3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \qquad (1.4)$$

Es gehen deshalb auch die Differenzen der Solvationsenthalpie und -entropie zwischen freier Säure und Anion und die Umordnungsenthalpien und -entropien der Lösungsmittelstrukturen mit ein, und diese sind in Lösungen mit hohem Anteil an Nichtelektrolyten wie Glucose sicher anders als in reinem Wasser.

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, Aciditätskonstanten in niedrigeren Konzentrationen aus potentiometrischen Titrationskurven mit coulometrischer Reagenzerzeugung zu bestimmen, und geprüft werden, ob sich dieses Verfahren auch für gemischte Lösungsmittelsysteme eignet. Gleichzeitig sollte untersucht werden, auf welche Weise sich pK-Werte stärkerer Säuren (pK 1-3) aus potentiometrischen Titrationen bestimmen lassen, da die bisher bekannten Methoden bei diesen Säuren meistens auf Schwierigkeiten stießen.

2 Überblick

Neben den älteren Verfahren zur Bestimmung von Aciditäts- und Basizitätskonstanten durch Leitfähigkeitsmessungen [35] und EMK-Messungen [2], die einen sehr hohen experimentellen und zeitlichen Aufwand erfordern, sind in den letzten zehn Jahren mehrere Verfahren entwickelt worden, welche die potentiometrische Titration und deren Mathematik als Ausgangspunkt besitzen.
Diese Methoden entstanden besonders im Zuge der Digitalisierung und Automatisierung von potentiometrischen Titrationen sowie der raschen Entwicklung von programmierbaren Rechnern, die heute in jedem analytischen Labor zu finden sind. Die Genauigkeit der pK-Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessung kann zwar durch die potentiometrischen Verfahren nicht erreicht werden, der meßtechnische und zeitliche Aufwand ist aber wesentlich geringer.

Im folgenden sollen kurz zwei Verfahren skizziert werden, die im Rahmen dieser Arbeit als Vergleichsmethoden herangezogen und für die Fehlerbetrachtungen durchgeführt wurden.

2.1 Linearisierung der Titrationskurve

Dieses Verfahren geht auf BENET und GOYAN [6] sowie HOFSTEE [40] zurück und wurde von LEESON und BROWN [31] durch die Be-

rücksichtigung der Volumenänderung während der Titration weiterentwickelt. Die universelle Anwendung, auch für geladene Säuren und Basen und für Titrationen in Lösungsmittelgemischen, gelang BINDER und EBEL [9] durch Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten. Die Methode sei hier am Beispiel einer ungeladenen Säure erläutert.

Für jeden Punkt der Titration gelten folgende Bedingungsgleichungen:

$$a_{H_3O}\, a_{OH} = K_w \tag{2.1}$$

$$\frac{a_{H_3O}\, a_{Ac}}{a_{HAc}} = K_a \tag{2.2}$$

$$[H_3O^+] + c_T = [Ac^-] + [OH^-] \tag{2.3}$$

$$c_B = [HAc] + [Ac^-] \tag{2.4}$$

Durch Einsetzen und Umformen läßt sich $[Ac^-]$ als Funktion von a_{H_3O} darstellen:

$$[Ac^-] = \frac{a_{H_3O}}{f_\pm} + c_T - \frac{K_w}{a_{H_3O} \cdot f_\pm} \tag{2.5}$$

und

$$[Ac^-] = c_B - \frac{1}{K_a} \cdot [Ac^-] \cdot a_{H_3O} \cdot f_\pm \tag{2.6}$$

Wenn man daher $[Ac^-]$, das sich aus Gleichung (2.5) berechnen läßt, gegen $[Ac^-] \cdot a_{H_3O} \cdot f_\pm$ aufträgt, läßt sich K_a aus der Steigung der Geraden (2.6) ermitteln. Gleichzeitig ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt die Konzentration der schwachen Säure.

Zur Bestimmung des mittleren Aktivitätskoeffizienten nach der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (2.7) [23] sind für die Berechnung der Ionenstärke (2.8) sowohl der Aktivitätskoeffizient selbst als auch die gesuchte Konstante K_a erforderlich. Mit Hilfe eines Iterationsverfahrens, ausgehend von einem Wert von 1 für $f_\pm$, kann abwechselnd ein besserer Wert für K_a und wieder ein besserer Wert für den Aktivitätskoeffizienten berechnet werden.

$$\lg f_\pm = - \frac{A \cdot |z_i^2| \cdot \sqrt{\mu}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{\mu}} \qquad (2.7)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{a_{H_3O}}{f_\pm} + c_T + \frac{K_w}{a_{H_3O} \cdot f_\pm} + \frac{K_a \cdot c_B}{a_{H_3O} \cdot f_\pm + K_a} \right) \qquad (2.8)$$

Von BRIGGS und STUEHR [17] wurde dieses Verfahren für den Fall erweitert, daß neben der zu bestimmenden schwachen Säure noch eine unbekannte Menge einer starken Säure vorliegt.

2.2 Auflösung des Basisgleichungssatzes

Ebenfalls von BINDER und EBEL [10] stammt folgendes Verfahren, welches von denselben Grundlagen der Titration einer schwachen Säure ausgeht (Gl. 2.1 bis 2.4). Durch Umformen und Einsetzen gelangt man zu einer Gleichung für K_a, die neben Konstanten und Meßgrößen als einzigen unbekannten Wert den mittleren Aktivitätskoeffizienten besitzt (2.9).

$$K_a = \frac{a_{H_3O} \cdot f_\pm (K_w - a_{H_3O}^2 - a_{H_3O} \cdot f_\pm \cdot c_T)}{a_{H_3O}^2 + a_{H_3O} \cdot f_\pm \cdot (c_T - c_B) - K_w} \qquad (2.9)$$

Die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten erfolgt iterativ wie bei dem Verfahren der Linearisierung.

Für alle Punkte des ersten Titrationsastes können auf diese Weise pK-Werte berechnet werden, die mit statistischen Abweichungen um einen Mittelwert schwanken sollten. Ist dies nicht der Fall, und die berechneten pK-Werte weichen in Abhängigkeit von der Reagenzzugabe nach größeren oder kleineren Werten aus, so kann ein Fehler in der Konzentration vorliegen [+]. BINDER und EBEL [7] optimieren mit Hilfe einer binären Intervallschachtelung die Konzentration, bis der charakteristische Gang in den pK-Werten verschwunden ist. Dies ist besonders interessant, wenn die Einwaage nicht genau bekannt ist, beispielsweise bei hygroskopischen Substanzen.

[+] Auch ein Fehler in den Elektrodenparametern kann jedoch diesen charakteristischen Gang verursachen, worauf in dieser Arbeit noch eingegangen wird.

3 Fehlerbetrachtungen

Es sollen zunächst Fehlerbetrachtungen durchgeführt werden, um allgemeine Schwierigkeiten der absoluten pH-Messung und spezielle Probleme der pK-Bestimmung, besonders im Hinblick auf stärkere Säuren, zu erfassen.

3.1 Fehler bei der pH-Messung

3.1.1 Eichung einer kombinierten Glaselektrode

Das erste Ziel bei der Bestimmung von Aciditätskonstanten aus potentiometrischen Titrationen ist die möglichst genaue Messung der Hydroxoniumionenaktivität an den einzelnen Punkten der Titrationskurve. Da heute zur Messung von pH-Werten fast ausschließlich Glaselektroden benutzt werden, und dabei wiederum - zumindest für wäßrige Lösungen - wegen der einfachen Handhabung die kombinierte Glaselektrode bevorzugt wird, ergibt sich die Hydroxoniumionenaktivität zu (3.1).
pH_s ist ein Standard-pH-Wert, der auf die heute fast durchweg gebräuchliche pH-Skala des National Bureau of Standards USA bezogen ist, die auf genau definierten Puffersystemen basiert [3,69]. pH_s-Werte lassen sich aus den mit einer kombinierten Glaselektrode gemessenen pH_m-Werten nach Gl. (3.2) berechnen.

$$a_{H_3O} = 10^{-pH_s} \tag{3.1}$$

$$pH_s = \frac{s}{\sigma} \cdot (pH_m - 7) + pH_o \tag{3.2}$$

$$pH_m = \frac{\sigma}{s} \cdot (pH_s - pH_o) + 7 = \frac{\sigma}{s} \cdot pH_s + 7 - \frac{\sigma}{s} \cdot pH_o \tag{3.3}$$

$$s = \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F} \tag{3.4}$$

$$s_{298K} = 59{,}16 \text{ mV/pH} \tag{3.5}$$

Zur Umrechnung der pH_m-Werte in pH_s-Werte ist die Kenntnis der Elektrodenparameter Steilheit σ und Potentialnullpunkt pH_o erforderlich. Zu ihrer Bestimmung geht man von einer Anzahl Eichpuffer aus, die definierte pH_s-Werte besitzen.

Da Gl. (3.3) nichts anderes als eine Geradengleichung darstellt, kann man die gemessenen pH_m-Werte gegen die pH_s-Werte der Eichpuffer auftragen. Man erhält eine Gerade, aus der die gesuchten Elektrodenparameter entnommen werden können (3.6 und 3.7, mit m = Steigung, b = Achsenabschnitt der Geraden).

$$\sigma = 59{,}16 \cdot m \tag{3.6}$$

$$pH_o = \frac{7 - b}{m} \tag{3.7}$$

Da man die Meßgenauigkeit moderner pH-Meter von etwa 0.002 pH-Einheiten bei grafischer Auswertung nicht voll ausschöpfen kann, ist es zweckmäßig, zur Bestimmung der Elektrodenparameter eine lineare Ausgleichsrechnung durchzuführen.

Durch die lineare Regression sollen die gesuchten Parameter m und b so bestimmt werden, daß die Summe der Fehlerquadrate minimal wird (3.8).

$$S = \sum_{i}^{n} [pH_{m_i} - (m \cdot pH_{s_i} + b)]^2 \stackrel{!}{=} \text{MINIMUM} \qquad (3.8)$$

Das Minimum dieser Funktion ist durch die Nullstelle der ersten Ableitungen gegeben. Nach der partiellen Differentiation nach beiden Parametern und Nullsetzen ergibt sich das lineare Gleichungssystem (3.9). Die unabhängige Variable pH_s wurde durch x, die abhängige Variable pH_m durch y ersetzt. n bezeichnet die Zahl der Eichpuffer, D die Determinante des linearen Gleichungssystems [53].

$$\begin{aligned} b\Sigma x + m\Sigma x^2 &= \Sigma xy \\ bn + m\Sigma x &= \Sigma y \end{aligned} \qquad (3.9)$$

$$D = n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 \qquad (3.10)$$

Steigung und Achsenabschnitt der Geraden ergeben sich zu (3.11) und (3.12). Daraus lassen sich die gesuchten Elektrodenparameter Steilheit und Meßkettennullpunkt berechnen (3.6 und 3.7).

$$m = \frac{1}{D} [n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y] \qquad (3.11)$$

$$b = \frac{1}{D} [\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma x \Sigma xy] \qquad (3.12)$$

3.1.2 Fehlerbetrachtung bei der Elektrodeneichung

Die so ermittelten Elektrodenparameter sind natürlich keine fehlerfreien Größen. Ebenso weisen auch die mit diesen Elektrodenparametern bestimmten pH_s-Werte Unsicherheiten auf. Wichtig ist es nun, Aussagen über die Größen dieser Fehler zu treffen.

3.1.2.1 Fehler der Elektrodenparameter

Allgemein gilt das Fehlerfortpflanzungsgesetz von GAUSS (3.13): Die Varianz einer betrachteten Größe f setzt sich zusammen aus der Summe der Varianzen der einzelnen Parameter p, jeweils multipliziert mit dem Quadrat der entsprechenden partiellen Differentialen. Die mittlere Streuung in f ergibt sich als Wurzel aus der Varianz (3.14) [71].

$$\sigma_f^2 = \Sigma\, \sigma_p^2 \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)^2 \qquad (3.13)$$

$$\sigma_f = \sqrt{\sigma_f^2} \qquad (3.14)$$

Wendet man das GAUSSsche Fehlerfortpflanzungsgesetz nun auf die Funktionen der Elektrodenparameter an (3.6 und 3.7),

$$\sigma = s \cdot m \qquad (3.6)$$

$$pH_o = \frac{1}{m}\,(7-b) \qquad (3.7)$$

ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\sigma_\sigma^2 = \sigma_m^2 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial m}\right)^2 + \sigma_b^2 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial b}\right)^2 \qquad (3.15)$$

$$\sigma_{pH_o}^2 = \sigma_m^2 \left(\frac{\partial pH_o}{\partial m}\right)^2 + \sigma_b^2 \left(\frac{\partial pH_o}{\partial b}\right)^2 \qquad (3.16)$$

Die partiellen Ableitungen lauten:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial m} = s = 59{,}16 \qquad (3.17)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial b} = 0 \qquad (3.18)$$

$$\frac{\partial pH_o}{\partial m} = -\frac{7 - b}{m^2} \qquad (3.19)$$

$$\frac{\partial pH_o}{\partial b} = -\frac{1}{m} \qquad (3.20)$$

Die Varianzen in den beiden Parametern der Ausgleichsgeraden findet man mit (3.8) und (3.9) zu (3.21) und (3.22).

$$\sigma_m^2 = \frac{S}{n-2} \cdot \frac{n}{D} \qquad (3.21)$$

$$\sigma_b^2 = \frac{S}{n-2} \cdot \frac{\Sigma x^2}{D} \qquad (3.22)$$

Nach Einsetzen und Wurzelziehen erhält man die Standardabweichungen für die beiden Elektrodenparameter (3.23 und 3.24).

$$\sigma_\sigma = s \cdot \sqrt{\frac{S \cdot n}{(n-2) \cdot D}} \qquad (3.23)$$

$$\sigma_{pH_o} = \sqrt{\frac{S}{(n-2)\cdot D\cdot m^2}\left(n\cdot pH_o^2 + \Sigma x^2\right)} \qquad (3.24)$$

Dabei läßt sich die Summe der quadrierten Fehler S aus den für die Ausgleichsrechnung notwendigen Summen und Produktsummen und den Größen m und b nach (3.25) berechnen.

$$S = \Sigma y^2 - 2b\,\Sigma y + nb^2 + m\left[2(b\Sigma x - \Sigma xy) + m\Sigma x^2\right] \qquad (3.25)$$

3.1.2.2 Fehlerfortpflanzung der Fehler der Elektrodenparameter

Will man mit Hilfe dieser gefundenen Elektrodenparameter einen gemessenen pH_m-Wert in den zugehörigen, auf die Standardskala bezogenen pH_s-Wert umrechnen, so gilt Gleichung (3.2).

$$\begin{aligned} pH_s &= \frac{s}{\sigma}\cdot(pH_m - 7) + pH_o \\ &= \frac{1}{m}\cdot(pH_m - 7) + pH_o \end{aligned} \qquad (3.2)$$

In diesen pH_s-Wert gehen nun alle Unsicherheiten der Größen pH_o und m sowie des Meßwertes pH_m selbst mit ein. Dieser Fehler ergibt sich wieder aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu (3.26).

$$\sigma_{pH_s}^2 = \sigma_{pH_o}^2\left(\frac{\partial pH_s}{\partial pH_o}\right)^2 + \sigma_m^2\left(\frac{\partial pH_s}{\partial m}\right)^2 + \sigma_{pH_m}^2\left(\frac{\partial pH_s}{\partial pH_m}\right)^2 \qquad (3.26)$$

Die partiellen Ableitungen lauten

$$\frac{\partial pH_s}{\partial pH_o} = 1 \qquad (3.27)$$

$$\frac{\partial pH_s}{\partial m} = - \frac{pH_m - 7}{m^2} \qquad (3.28)$$

$$\frac{\partial pH_s}{\partial pH_m} = \frac{1}{m} \qquad (3.29)$$

und man erhält als Fehler in pH_s

$$\sigma_{pH_s} = \sqrt{\sigma^2_{pH_o} + \sigma^2_m \cdot \frac{(pH_m - 7)^2}{m^4} + \sigma^2_{pH_m} \cdot \frac{1}{m^2}} \qquad (3.30)$$

Den Fehler in der pH-Messung selbst kann man aus den Eichdaten ermitteln. Man kann annehmen, daß der Fehler in der pH-Messung bei der Eichung dem Fehler entspricht, der auch bei nachfolgenden pH-Messungen oder Titrationen auftritt. Es gilt dann Gleichung (3.31).

$$\sigma_{pH_m} = \sqrt{\frac{S}{n-1}} \qquad (3.31)$$

Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, die Elektrodeneichung mit der gleichen Meßanordnung durchzuführen, mit der man dann Aciditätskonstanten bestimmen will.

Zwei Beispiele für Eichungen von kombinierten Glaselektroden zeigen die Abbildungen 3.1 und 3.2 und die zugehörigen Tabellen 3.1 und 3.2 mit den Fehlern in m und b, Steilheit und pH_o, und dem Fehler σ_{pH_s} der einzelnen in pH_s-Werte umgerechneten

pH_m-Werte. Die Eichung der Tab. 3.1 wurde mit einem hoch auflösenden (ca. 0.002 pH-Einheiten) pH-Meter durchgeführt, die Eichung der Tab. 3.2 mit einem pH-Meter, das nur auf etwa 0.01 pH-Einheiten genau messen kann.

Aus den Tabellen wird auch deutlich, was für eine geringe Aussagekraft der Korrelationskoeffizient bei einer linearen Ausgleichsrechnung hat. Denn trotz der extrem guten Korrelationskoeffizienten liegt die Unsicherheit in pH_o bei immerhin 0.015 bzw. 0.033 pH-Einheiten, und der Fehler in der Steilheit beträgt 0.090 bzw. 0.200 mV/pH.

Im Hinblick auf absolute pH-Messungen, wie sie für die Bestimmung von pK-Werten nötig sind, lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Je weiter die pH_s-Werte von 7 entfernt sind, je mehr sich also auch der pK-Wert von 7 unterscheidet, desto größer wird der Fehler.

- Der Fehler in der Steilheit einer kombinierten Glaselektrode hat einen geringeren Einfluß auf die pH_s-Werte als ein Fehler im Potentialnullpunkt, also auch auf das Ergebnis der pK-Bestimmung.

- Es empfiehlt sich, möglichst hoch auflösende Meßgeräte zu verwenden.

Eichung einer komb. Glaselektrode
mit NBS-Puffern

m	=	0.988688	b	=	0.029223
s(m)	=	0.001524	s(b)	=	0.010091
KK	=	0.999995			
s(pHm)	=	0.0102			
pH0	=	7.051	St.	=	58.491
s(pH0)	=	0.015	s(St.)	=	0.090

pHs	pHm	pHm ausgegl. (pHm --> pHs)	Abw.	s(pHs)
1.679	1.674	1.664	-0.015	0.020
3.557	3.551	3.562	0.005	0.019
4.008	4.005	4.021	0.013	0.019
6.865	6.823	6.872	0.007	0.018
9.180	9.100	9.175	-0.005	0.018
10.012	9.924	10.008	-0.004	0.019

Tab. 3.1:

Eichung einer kombinierten Glaselektrode mit NBS-Puffern
Meßgerät: Ion Activity Meter E 580 METROHM

Eichung einer komb. Glaselektrode
mit NBS-Puffern

m	=	0.991903	b	=	-0.009193
s(m)	=	0.003373	s(b)	=	0.022340
KK	=	0.999977			
s(pHm)	=	0.0225			
pH0	=	7.066	St.	=	58.681
s(pH0)	=	0.033	s(St.)	=	0.200

pHs	pHm	pHm ausgegl. (pHm --> pHs)	Abw.	s(pHs)
1.679	1.690	1.713	0.034	0.044
3.557	3.500	3.538	-0.019	0.042
4.008	3.950	3.992	-0.016	0.041
6.865	6.780	6.845	-0.020	0.040
9.180	9.100	9.184	0.004	0.041
10.012	9.940	10.030	0.018	0.041

Tab. 3.2:

Eichung einer kombinierten Glaselektrode mit NBS-Puffern
Meßgerät: Digital-pH-Meter E 500 METROHM

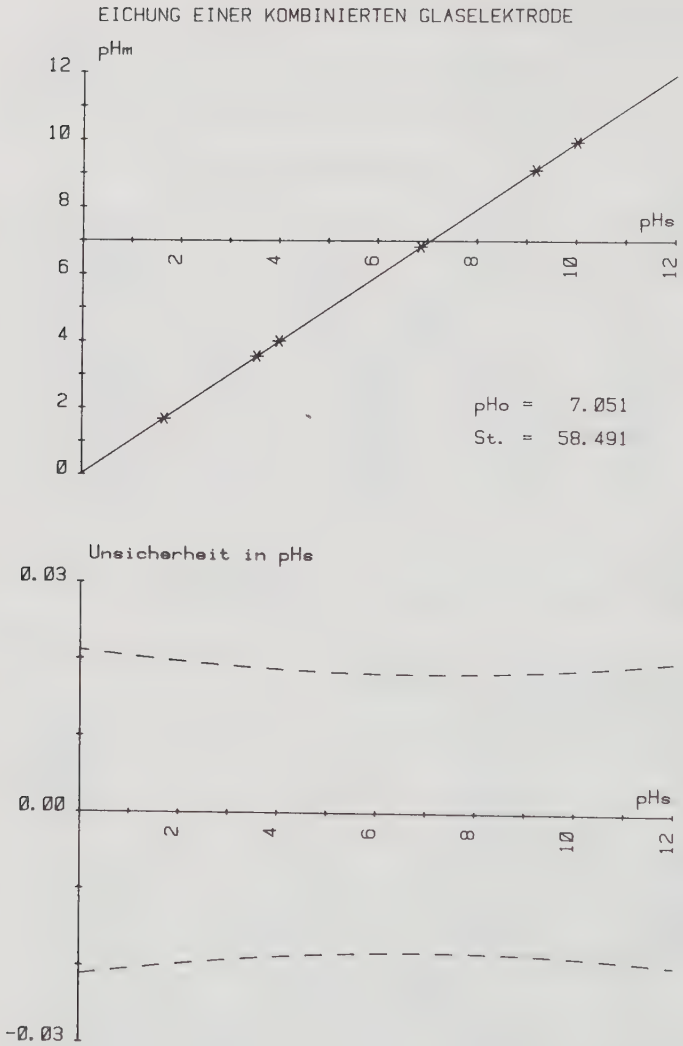

Abb. 3.1:

Eichung einer kombinierten Glaselektrode mit NBS-Puffern
Meßgerät: Ion Activity Meter E 580 METROHM

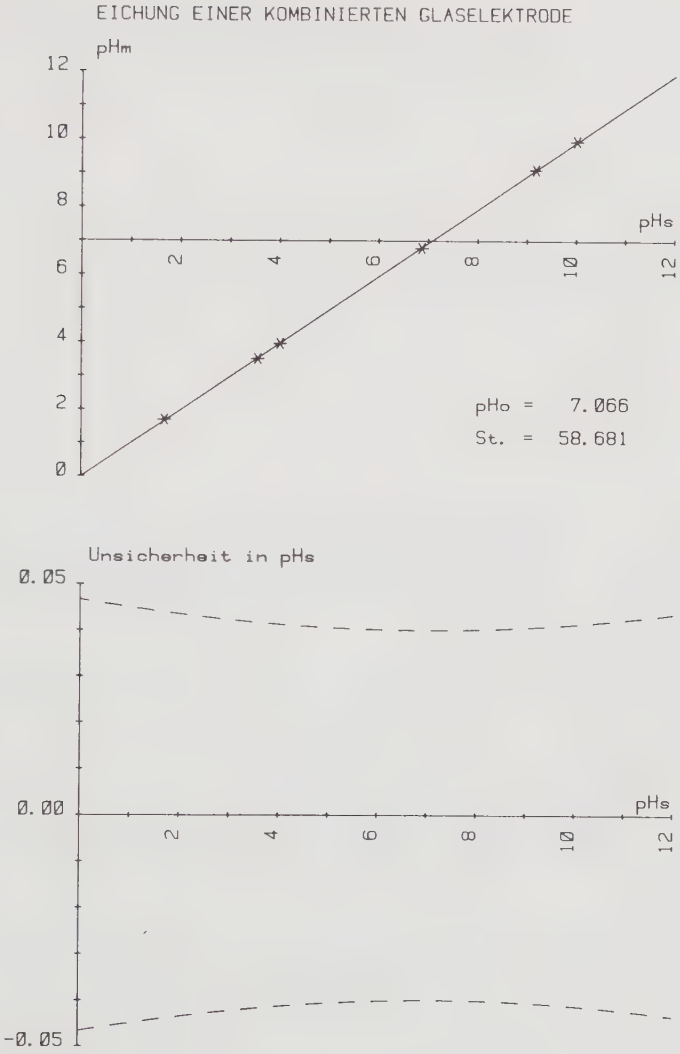

Abb. 3.2:

Eichung einer kombinierten Glaselektrode mit NBS-Puffern
Meßgerät: Digital-pH-Meter E 500 METROHM

3.2 Auswirkung von Fehlern auf die Bestimmung von Aciditätskonstanten

Es soll nun untersucht werden, wie sich Fehler in den Elektrodenparametern und in der Konzentration auf die beiden Verfahren der pK-Bestimmung durch Auflösung der Basisgleichungen nach K_a und durch Linearisierung der Titrationskurve, die in Kap. 2 beschrieben wurden, auswirken.

3.2.1 Fehler bei der Bestimmung von Aciditätskonstanten durch Auflösung des Basisgleichungssatzes

In Abschnitt 3.1 wurde gezeigt, daß der durchschnittliche Fehler im Potentialnullpunkt einer kombinierten Glaselektrode 0.02 pH-Einheiten und in der Steilheit 0.1 mV/pH beträgt. Anhand von gerechneten Titrationskurven wurde untersucht, wie sich diese Fehler auf die Bestimmung der pK-Werte auswirken.

Die Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen die Abweichung im pK-Wert in Abhängigkeit vom theoretischen pK-Wert bei einem Fehler von +0.02 pH-Einheiten in pH_o. Der Unterschied in beiden Abbildungen liegt in der Konzentration der Vorlage und des Titrans. In Abb. 3.3 beträgt die Konzentration C_o der schwachen Säure 0.02 mol/l, die des Titrans C_R 0.1 mol/l. Abb. 3.4 wurde mit C_o = 0.002 mol/l und C_R = 0.01 mol/l gerechnet, so daß V_E jeweils bei V_R = 4.0 ml liegt.

Exemplarisch sind jeweils die Ergebnisse von 5 Punkten, V_R = 0.4, 1.2, 2.0, 2.8 und 3.6 ml, dargestellt, wobei die Punkte V_R = 0.4 und V_R = 3.6 mit '1' bzw. '5' gekennzeichnet sind.

Man beobachtet, daß die Abweichung im pK-Wert keine lineare Funktion des Fehlers in pH_o ist, sondern daß die Abweichung um so größer wird, je weiter der pK-Wert von 7 entfernt ist. Genauso verhält es sich mit dem charakteristischen Gang der innerhalb einer Titrationskurve berechneten pK-Werte, der erst bei pK-Werten kleiner 5 und größer 9 deutlich in Erscheinung tritt. Bei der niedrigeren Konzentration (Abb. 3.4) sind die Abweichungen um etwa 1 pK-Einheit nach beiden Richtungen verschoben, d.h. die Abweichung bei pK 3 entspricht etwa der Abweichung bei pK 2 der höheren Konzentration und die bei pK 10 etwa der von pK 11.

Ein Fehler in der Steilheit der kombinierten Glaselektrode wirkt sich nicht ganz so stark aus wie ein Fehler in pH_o. Die Abweichungen sind um so größer, je weiter der pK-Wert von 7 entfernt ist. Nicht so krass sind die Unterschiede zu der um den Faktor 10 geringeren Konzentration wie bei einem Fehler in pH_o (Abb. 3.5 und 3.6).

Die Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen die Abweichungen bei einem Fehler von 5 % in der Konzentration der schwachen Säure. Die Abweichungen sind zwar recht groß, aber nicht ganz so stark pK-abhängig. Dabei muß auch noch berücksichtigt werden, daß

bei dem Verfahren der Bestimmung von pK-Werten aus dem Basisgleichungssatz eine C_o-Optimierung möglich ist.

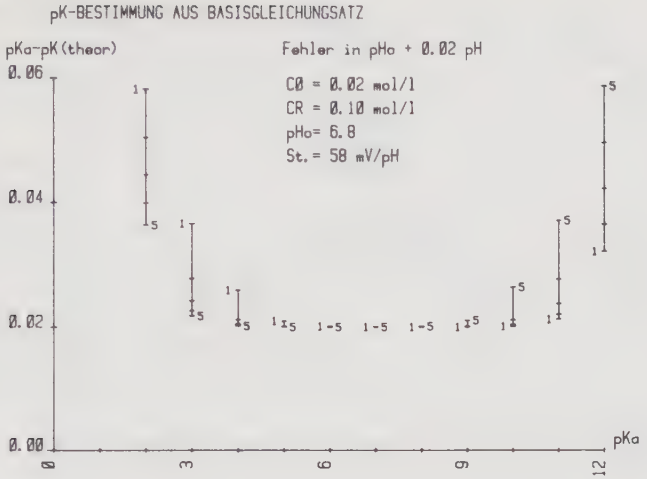

Abb. 3.3:

pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 0.02 pH im Potentialnullpunkt. (Höhere Konzentration)

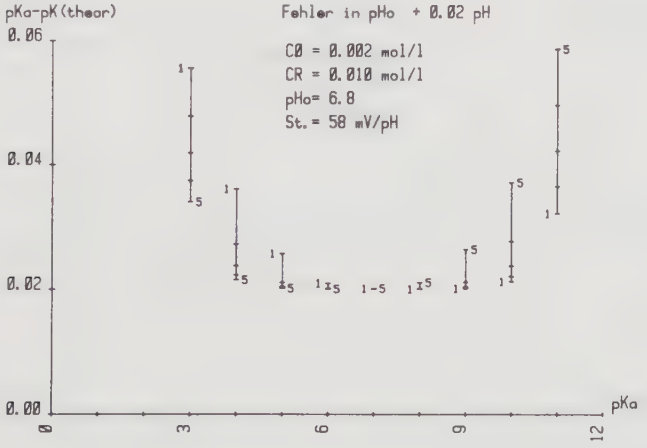

Abb. 3.4:

pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 0.02 pH im Potentialnullpunkt. (Niedrigere Konzentrat.)

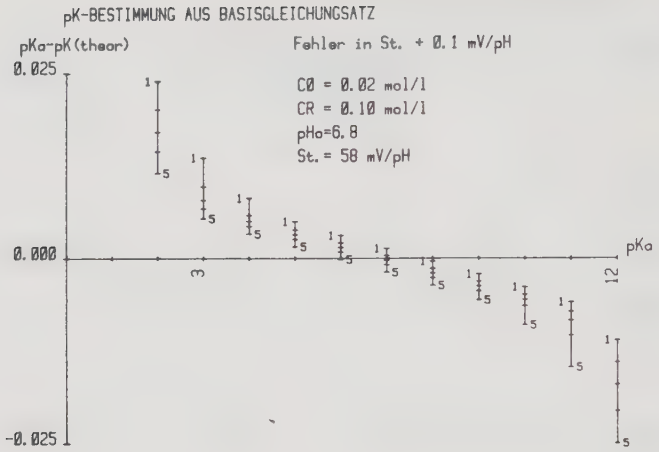

Abb. 3.5:

pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 0.1 mV/pH in der Steilheit. (Höhere Konzentration)

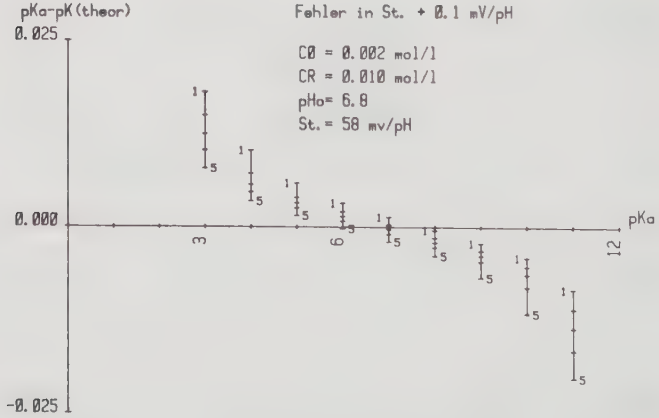

Abb. 3.6:

pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 0.1 mV/pH in der Steilheit. (Niedrigere Konzentration)

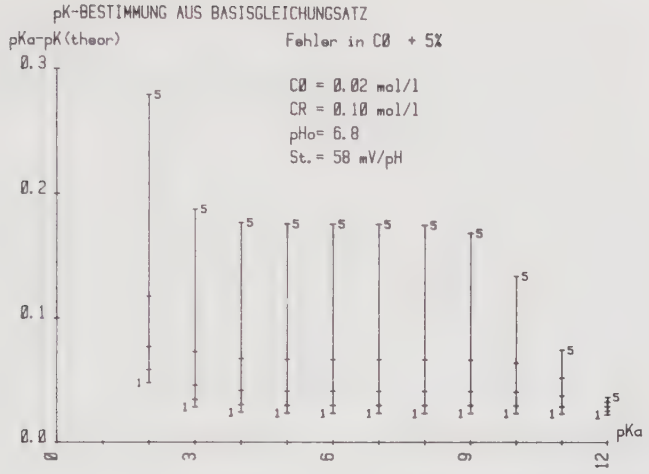

Abb. 3.7:

pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 5 % in der Konzentration. (Höhere Konzentration)

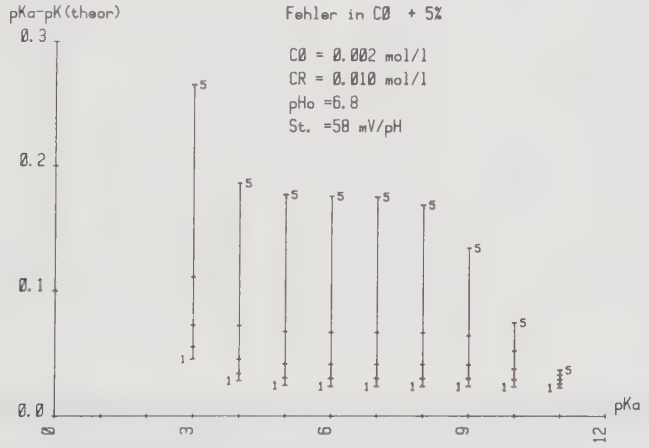

Abb. 3.8:

pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 5 % in der Konzentration. (Niedrigere Konzentration)

3.2.2 Fehler bei dem Verfahren der Linearisierung der Titrationskurve

Die Auswirkung von Fehlern in den Elektrodenparametern und in der Konzentration bei der pK-Bestimmung durch das Verfahren der Linearisierung der Titrationskurve wird in den Abbildungen 3.9 bis 3.11 dargestellt. Alle Parameter stimmen mit denen der Abb. 3.3 bis 3.8 überein. Die Fehlerfunktionen für die beiden verschiedenen Konzentrationen sind hier jedoch jeweils in einer Grafik zusammengefaßt.

Der Verlauf der Fehlerfunktionen für pH_o und Steilheit stimmt bis etwa pK 7 mit denen für die pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz ungefähr überein. Man kann aber nur einen groben Vergleich ziehen, da einmal für jeden Punkt der Titrationskurve ein pK-Wert, beim anderen Verfahren jedoch insgesamt nur ein einziger pK-Wert erhalten wird. Interessanterweise verlaufen die Abweichungen bei pK-Werten > 7 entgegengesetzt denen, wie sie bei dem Verfahren der Auflösung der Basisgleichungen erhalten werden, d.h. sie nähern sich bis etwa pK 10 wieder kleineren Werten.

Die Abweichungen bei einem Fehler in der Konzentration der schwachen Säure sind äußerst gering, da ja eine Ermittlung der Konzentration Bestandteil des Verfahrens ist und quasi als Nebenprodukt abfällt.

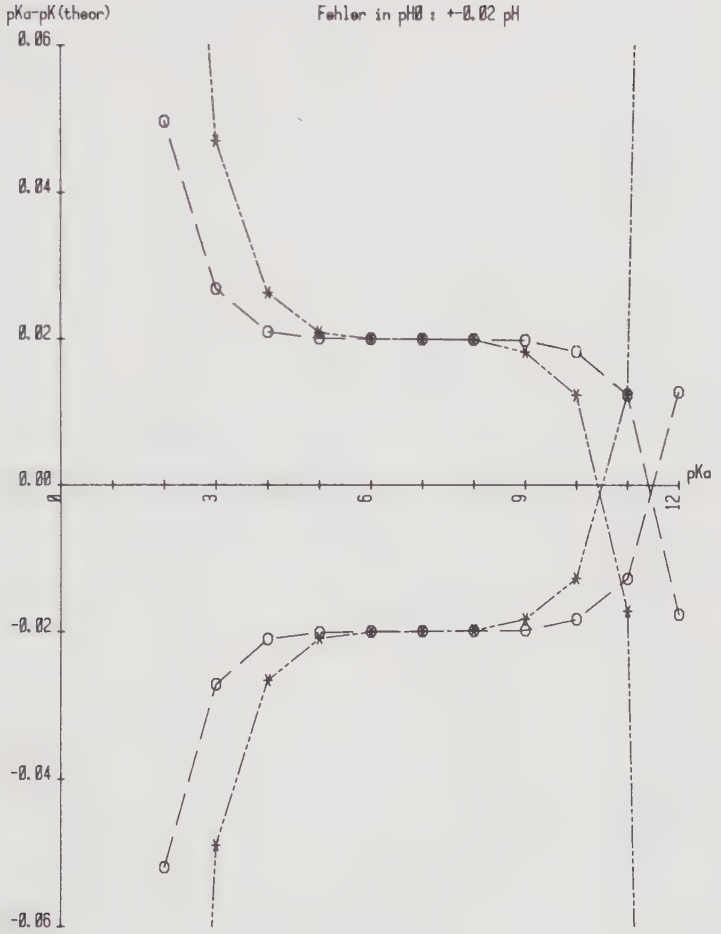

Abb. 3.9:
pK-Bestimmung durch Linearisierung der Titrationskurve: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler in pH_o.

Steilheit = 58 mV/pH pH_o = 6.8

— — — — · C_o = 0.02 mol/l C_R = 0.1 mol/l

— - — - - - - - C_o = 0.002 mol/l C_R = 0.01 mol/l

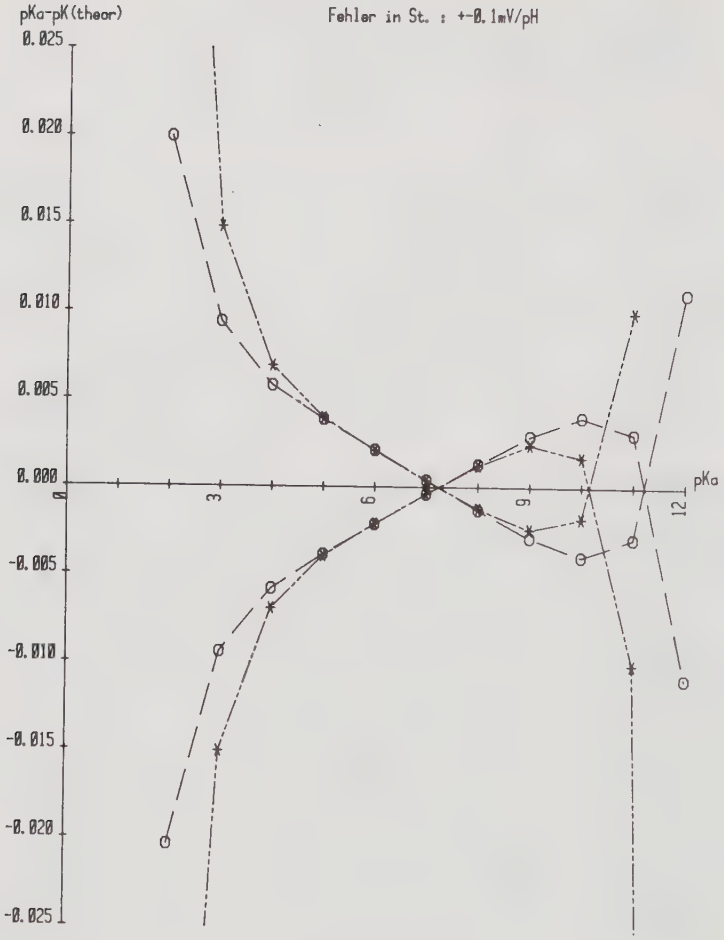

Abb. 3.10:

pK-Bestimmung durch Linearisierung der Titrations-Kurve: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler in d. St.

Steilheit = 58 mV/pH pH_o = 6.8

— — — — — C_o = 0.02 mol/l C_R = 0.1 mol/l

— - — - — - — C_o = 0.002 mol/l C_R = 0.01 mol/l

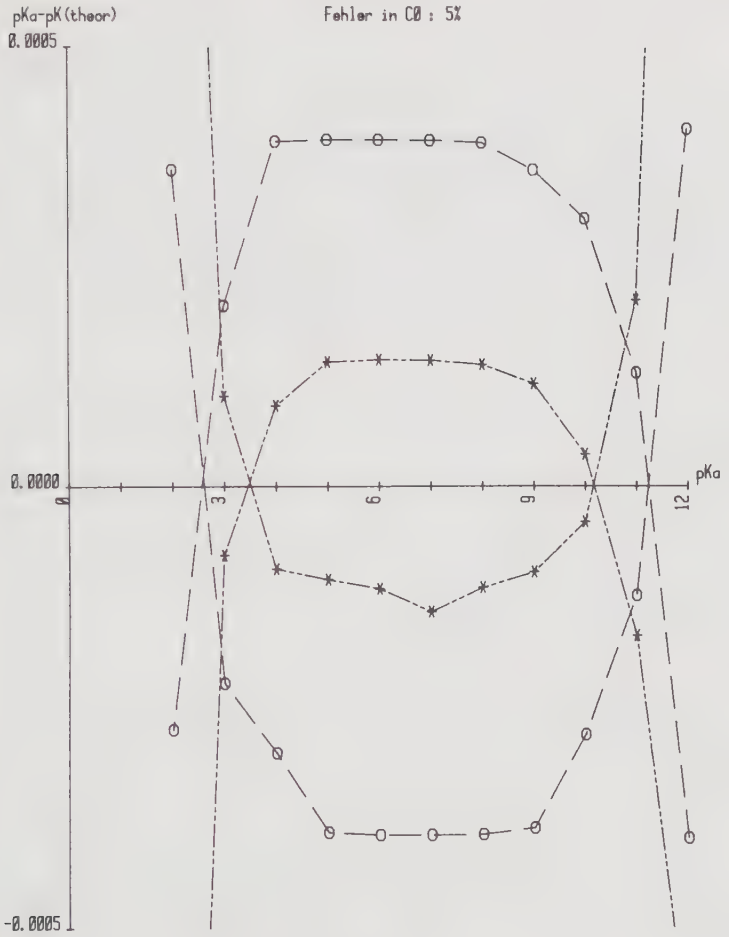

Abb. 3.11:

pK-Bestimmung durch Linearisierung der Titrations-Kurve: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler in C_o.

Steilheit = 58 mV/pH pH_o = 6.8

— — — — C_o = 0.02 mol/l C_R = 0.1 mol/l

—·—·—·— C_o = 0.002 mol/l C_R = 0.01 mol/l

3.3 Fazit

Die Grafiken des letzten Abschnittes geben einen Überblick über die Fehler und Fehlermöglichkeiten bei der Messung von pH-Werten und bei der Bestimmung von Aciditätskonstanten aus potentiometrischen Titrationskurven. Besonders verdeutlichen sie die Schwierigkeit, gute Ergebnisse bei Säuren mit pK-Werten kleiner 3 und auch größer 11 zu erzielen.

Zu der Tatsache, daß die Unsicherheit in den pH_s-Werten um so größer wird, je weiter der pH_s-Wert von pH 7 entfernt ist, kommt hinzu, daß sich Fehler in den Elektrodenparametern in diesen Bereichen wesentlich stärker in den Ergebnissen auswirken, was teilweise sprunghaftes Ansteigen der Abweichungen im berechneten pK-Wert zur Folge hat.

Zur Durchführung von pK-Bestimmungen, besonders von relativ starken oder schwachen Säuren, ergeben sich deshalb folgende Konsequenzen:

- Es sollen nur die Eichdaten von kombinierten Glaselektroden herangezogen werden, die geringe Standardabweichungen besitzen.

- Die Eichdaten einer Meßkette sollen möglichst oft überprüft werden.

- Wenn möglich, sollen die Titrationen mit mindestens zwei verschiedenen Meßketten durchgeführt werden.

- Nur pH-Meßgeräte mit einer Auflösung von mindestens 0.002 pH-Einheiten sollen verwendet werden.

- Die Titrationen zur pK-Bestimmung sollen möglichst bei Konzentrationen von etwa 0.02 mol/l durchgeführt werden, da bei geringeren Konzentrationen der Fehler ansteigt, bei höheren Konzentrationen jedoch die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten problematisch wird.

4 Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung

4.1 Übersicht

Das ursprünglich von GRAN 1952 [37] publizierte Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes von potentiometrischen Titrationen, das auf einer Entlogarithmierung der Potential/Volumenkurve beruht und zu einer Linearisierung führt, wurde von zahlreichen Autoren aufgegriffen und erweitert [29,42,44,65]. So wurde versucht, exaktere Formeln einzuführen, beispielsweise durch Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten [26]. Das Verfahren wurde aber auch dahingehend verbessert, daß die nach GRAN umgewandelten Meßwerte nicht durch eine Gerade, sondern durch nichtlineare Funktionen, zum Beispiel Orthogonalpolynome [30,49] ,approximiert wurden.

1973 veröffentlichten IVASKA und WÄNNINEN ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung des Endpunktes und der Aciditätskonstante bei Titrationen von schwachen Säuren [43]. Dabei wird, von einem Näherungswert für K_a ausgehend, aus den nach GRAN umgeformten Meßwerten eine Näherung für V_E bestimmt. Ein besserer Wert für die Aciditätskonstante wird iterativ als Mittelwert von einigen Meßwerten in der Nähe des Halbäquivalenzpunktes berechnet, die umgeformt und nach K_a aufgelöst wurden. Das Problem der Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten wird durch Arbeiten bei konstanter Ionenstärke umgangen.

Die Autoren geben nur ein Beispiel (Borsäure) und ein Ergebnis ihrer Methode an. Über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit werden keine Angaben gemacht. Eine Nachprüfung des Verfahrens an eigenen Titrationen von Mandelsäure und 4-Nitrophenol ergab jedoch recht beachtliche Abweichungen von 0.05 bis 0.08 pK-Einheiten.

In der vorliegenden Arbeit dient die erweiterte GRAN-Gleichung als Grundlage für ein Verfahren, das nicht die Ermittlung des Endpunktes einer Titration, sondern lediglich die Bestimmung des pK-Wertes zum Ziele hat.

4.2 Bestimmung von pK-Werten mit Hilfe der GRAN-Gleichung

4.2.1 Ableitung des Verfahrens

Bei der Titration einer schwachen ungeladenen Säure müssen für jeden Punkt der Titrationskurve folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. das Ionenprodukt des Wassers

$$a_{H_3O}\ a_{OH} = K_w \qquad (4.1)$$

2. die Aciditätskonstante

$$\frac{a_{H_3O}\ a_{Ac}}{a_{HAc}} = K_a \qquad (4.2)$$

3. die Elektroneutralitätsbedingung

$$[H_3O^+] + c_T = [Ac^-] + [OH^-] \tag{4.3}$$

4. die Massenerhaltung

$$[HAc] + [Ac^-] = c_B \tag{4.4}$$

Unter Berücksichtigung des mittleren Aktivitätskoeffizienten und unter der Voraussetzung, daß bei ungeladenen Säuren (4.5) gilt, gelangt man zu dem exakten Ausdruck für die GRAN-Gleichung (4.6) [26].

$$a_{HAc} = [HAc] \tag{4.5}$$

$$\Gamma = V_E - V_R = \frac{V_R \cdot a_{H_3O} \cdot f_\pm}{K_a} + \frac{V_A + V_R}{c_R \cdot f_\pm} \left(\frac{a^2_{H_3O} \cdot f_\pm}{K_a} + a_{H_3O} - \frac{K_w}{a_{H_3O}} - \frac{K_w \cdot f_\pm}{K_a} \right) \tag{4.6}$$

Für geladene schwache Säuren lautet die entsprechende Gleichung, die sich nur durch die Stellung des Aktivitätskoeffizienten unterscheidet (4.7) :

$$\Gamma = V_E - V_R = \frac{V_R \cdot a_{H_3O}}{K_a \cdot f_\pm} + \frac{V_A + V_R}{c_R \cdot f_\pm} \left(\frac{a^2_{H_3O}}{K_a \cdot f_\pm} + a_{H_3O} - \frac{K_w}{a_{H_3O}} - \frac{K_w}{K_a \cdot f_\pm} \right) \tag{4.7}$$

Da die Gleichung (4.8) für jeden Punkt der Titrationskurve gültig ist, gilt auch Gl. (4.9) für zwei beliebige Punkte $V_{R,i}$ und $V_{R,j}$ der Titrationskurve.

$$\Gamma = f(V_R) = V_E - V_R \tag{4.8}$$

$$\Gamma_i + V_{R_i} = \Gamma_j + V_{R_j} \tag{4.9}$$

Die jeweiligen GRAN-Ausdrücke eingesetzt, gelangt man zu der

folgenden Gleichung (4.10).

$$V_{R_i} + \frac{V_{R_i} \cdot a_{H_3O_i} \cdot f_{\pm_i}}{K_a} + \frac{V_A + V_{R_i}}{c_R \cdot f_{\pm_i}} \left(\frac{a^2_{H_3O_i} \cdot f_{\pm_i}}{K_a} + a_{H_3O_i} - \frac{K_w}{a_{H_3O_i}} - \frac{K_w \cdot f_{\pm_i}}{K_a} \right)$$

$$= V_{R_j} + \frac{V_{R_j} \cdot a_{H_3O_j} \cdot f_{\pm_j}}{K_a} + \frac{V_A + V_{R_j}}{c_R \cdot f_{\pm_j}} \left(\frac{a^2_{H_3O_j} \cdot f_{\pm_j}}{K_a} + a_{H_3O_j} - \frac{K_w}{a_{H_3O_j}} - \frac{K_w \cdot f_{\pm_j}}{K_a} \right) \quad (4.10)$$

Diese Gleichung kann man nach K_a auflösen (4.11), wobei der Einfachheit halber die Ausdrücke

$$x_i = \frac{V_A + V_{R_i}}{c_R + f_{\pm_i}}$$

und

$$x_j = \frac{V_A + V_{R_j}}{c_R + f_{\pm_j}}$$

eingeführt werden.

$$K_a = \frac{f_{\pm_j} (V_{R_j} a_{H_3O_j} + x_j a^2_{H_3O_j} - x_j K_w) - f_{\pm_i} (-V_{R_i} a_{H_3O_i} - x_i a^2_{H_3O_i} + x_i K_w)}{x_i a_{H_3O_i} - \frac{x_i K_w}{a_{H_3O_i}} + V_{R_i} - x_j a_{H_3O_j} + \frac{x_j K_w}{a_{H_3O_j}} - V_{R_j}} \quad (4.11)$$

Für geladene Säuren lautet die entsprechende Gleichung:

$$K_a = \frac{\frac{1}{f_{\pm_j}} (V_{R_j} a_{H_3O_j} + x_j a^2_{H_3O_j} - x_j K_w) - \frac{1}{f_{\pm_i}} (-V_{R_i} a_{H_3O_i} - x_i a^2_{H_3O_i} + x_i K_w)}{x_i a_{H_3O_i} - \frac{x_i K_w}{a_{H_3O_i}} + V_{R_i} - x_j a_{H_3O_j} + \frac{x_j K_w}{a_{H_3O_j}} - V_{R_j}} \quad (4.12)$$

Die Gleichung (4.11) bzw. (4.12) besitzt aber noch zwei unbekannte Größen, nämlich die beiden mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm i}$ und $f_{\pm j}$. Diese können zum Beispiel durch die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung [23] berechnet werden (4.13).

$$\log f_{\pm} = - \frac{A \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}} \tag{4.13}$$

μ ist die Ionenstärke und errechnet sich bei einer schwachen ungeladenen Säure zu

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2 \tag{4.14}$$

$$\mu = \frac{1}{2} ([H_3O^+] + [OH^-] + c_T + [Ac^-]) \tag{4.15}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{a_{H_3O}}{f_{\pm}} + \frac{K_w}{a_{H_3O} \cdot f_{\pm}} + c_T + \frac{K_a \cdot c_B}{a_{H_3O} \cdot f_{\pm} + K_a} \right) \tag{4.16}$$

und für geladene schwache Säuren zu

$$\mu = \frac{1}{2} ([H_3O^+] + [OH^-] + c_T + c_B + [HAc^+]) \tag{4.17}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{a_{H_3O}}{f_{\pm}} + \frac{K_w}{a_{H_3O} \cdot f_{\pm}} + c_T + \frac{a_{H_3O} \cdot c_B}{K_a \cdot f_{\pm} + a_{H_3O}} \right) \tag{4.18}$$

Zur Berechnung der Ionenstärke wird aber sowohl der Aktivitätskoeffizient selbst, als auch die gesuchte Aciditätskonstante benötigt. Es ist also nicht möglich, $f_{\pm i}$, $f_{\pm j}$ und K_a explizit zu bestimmen, sondern es muß ein iteratives Rechenverfahren angewendet werden.

Zu Beginn der Iteration wird $f_{\pm_i} = f_{\pm_j} = 1$ gesetzt und man erhält nach Gl. (4.11) eine Näherung für K_a. Mit diesem Näherungswert für die Aciditätskonstante werden aus der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung die beiden Aktivitätskoeffizienten in besserer Näherung bestimmt. Einsetzen in Gl. (4.11) bringt wieder eine Verbesserung für K_a. Diese Iteration wird solange durchgeführt, bis die Bedingung

$$\left|K_{a_n} - K_{a_{n-1}}\right| < K_{a_n} \cdot 10^{-5} \qquad (4.19)$$

erfüllt ist. Dies ist meist bereits nach 2 bis 3 Iterationen der Fall.

4.2.2 Auswertung

Stehen nun als Ergebnis einer digitalen Titration n Meßwerte im ersten Ast der Titrationskurve zur Verfügung und will man sie zu m = 2 kombinieren, so besteht theoretisch die Möglichkeit,

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!\,(n-m)!} \qquad (4.20)$$

Kombinationen zur Bestimmung der Aciditätskonstanten heranzuziehen [56]. Geht man von einer Datendichte von 25 Punkten für jeden Ast aus, so wären dies 300 mögliche Kombinationen.

Tabelle 4.1 zeigt das Ergebnis der Kombination mit allen möglichen 22 Kurvenpunkten bei einer Titration von Mandelsäure mit Natronlauge. Man muß dabei beachten, daß die Tabelle zur

Diagonale symmetrisch ist, da jede Kombination zweimal auftaucht.

Tabelle 4.2 enthält eine Übersicht über die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm i}$ für die gleiche Titration. Es wird deutlich, daß der Aktivitätskoeffizient für jeden Wert von $V_{R,i}$ bei allen Kombinationen mit $V_{R,j}$ sehr gut übereinstimmt.

Es bieten sich nun mehrere Möglichkeiten der Endauswertung an.

a) Mittelwertbildung aus allen Kombinationen.
Es zeigt sich, daß in Tabelle 4.1 sowohl diejenigen pK-Werte, bei denen Werte am Anfang der Titrationskurve, als auch die, bei denen Werte in der Nähe des Endpunktes als ein Kombinationselement herangezogen werden, recht stark von den übrigen pK-Werten abweichen. Ebenso streuen aus numerischen Gründen die Werte, bei denen $V_{R,i}$ und $V_{R,j}$ benachbart sind, sehr stark im berechneten pK-Wert.
Dies wird noch einmal durch Abb. 4.1 verdeutlicht. Sie zeigt die Abweichungen vom mittleren pK-Wert bei einigen $V_{R,i}$, die jeweils mit allen $V_{R,j}$ kombiniert werden.
Oftmals wurden bei diesem Verfahren in der Praxis aus den Werten am Titrationsbeginn sogar negative Aciditätskonstanten berechnet.

Daher scheint es nicht sinnvoll zu sein, alle möglichen Kombinationen zur pK-Bestimmung zu benutzen.

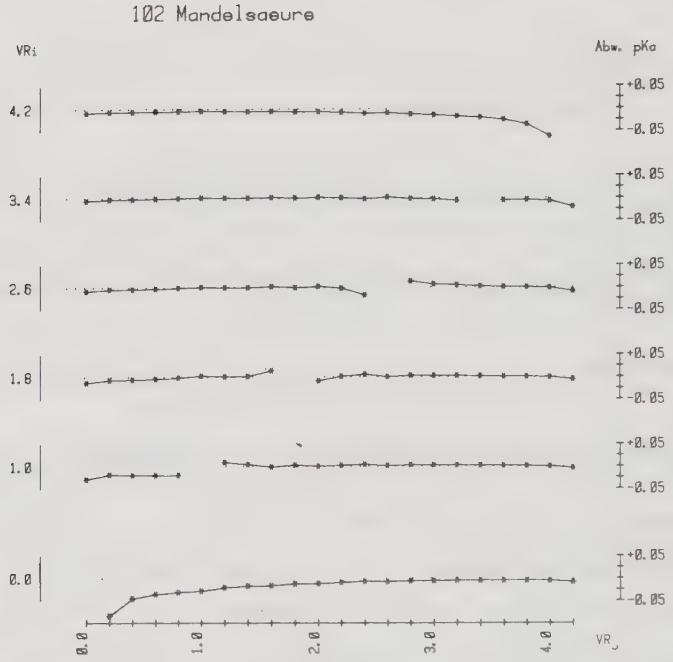

Abb. 4.1:

pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung:
Darstellung der Abweichungen der berechneten pK-Werte vom Mittelwert für bestimmte $V_{R,i}$ als Funktion von $V_{R,j}$.

b) Eine bessere Möglichkeit zur Endauswertung ergibt sich deshalb auf folgende Weise:

Aus den durch alle möglichen Kombinationen von $V_{R,i}$ mit $V_{R,j}$ erhaltenen pK-Werten werden zunächst alle die Werte eliminiert, bei denen $V_{R,i}$ oder $V_{R,j}$ am Anfang oder in der Nähe des Endpunktes der Titrationskurve liegen. Diejenigen Werte werden ebenfalls nicht berücksichtigt, bei denen $|i-j| = 1$ ist, also die Werte, die in der Tabelle 4.1 entlang der Diagonalen liegen. Die Aciditätskonstante kann nun als Mittelwert der übrigen Werte bestimmt werden.

Daß auch dieses Vorgehen noch zu recht großen Fehlern führen kann, zeigt Tabelle 4.3, in der sich eine deutliche Abweichung bei allen Kombinationen zeigt, bei denen V_R = 1.8 beteiligt ist, was auf einen Meßfehler bei diesem Reagenzvolumen schliessen läßt.

c) Eine weitere Verbesserung der Ergebnisse wird deshalb durch zusätzlichen Ausschluß eines gewissen Prozentsatzes der Werte mit der größten Abweichung vom Mittelwert erzielt, wodurch sich zuverlässig Meßfehler, wie unter b) beschrieben, eliminieren lassen [67]. Nach jedem Ausschluß eines Wertes wird vor dem Ausschluß eines weiteren Wertes erst erneut der Mittelwert bestimmt.
Ein Beispiel, welche Werte bei diesem Verfahren zur Mittelwertbildung herangezogen werden, zeigt ebenfalls Tabelle 4.3 .
Die in die endgültige Berechnung einbezogenen Werte sind unterstrichen. Da in der Tabelle jede Kombination zweimal vorkommt, darf natürlich bei allen Mittelwertbildungen nur eine Hälfte der Tabelle in Betracht gezogen werden.

Tabelle 4.4 zeigt am Beispiel mehrerer Titrationen einen Vergleich der verschiedenen Mittelwertbildungen. Die Ergebnisse der letzten drei Spalten stimmen bis auf Nr. 2 (101 Mandelsäure) bei allen Beispielen gut überein und zeigen Abweichungen von max. 0.002 pK-Einheiten untereinander. Denn in jedem Falle werden die ungünstigsten Werte, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, eliminiert.

Es empfiehlt sich aber dennoch, die Werte von $V_{R,1}$, $V_{R,2}$, $V_{R,n-1}$ und $V_{R,n}$ von Anfang an auszuschließen oder mit einer entsprechend höheren Ausschlußquote, beispielsweise 30 %, zu arbeiten, um zusätzlich mögliche Meßfehler zu eliminieren.

Das Beispiel Nr. 2 zeigt das Ergebnis der Titration Mandelsäure (101), bei der 3 Meßwerte bei der Datenübergabe des Meßsystems an den angeschlossenen Drucker eindeutig falsch übergeben wurden. Bei einem Titrationssystem, bei dem die Meßwerte direkt vom Rechner verarbeitet werden (on line), ohne daß sie vorher per Augenschein "begutachtet" werden können, wäre dies fatal.

102 Mandelsaeure

C0= 5.00000E-03 V0= 20.00
CR= 2.36520E-02 pH0= 7.017 St.= 57.395 Kw= 1.01000E-14

VR	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.20
0.00		3.493	3.455	3.445	3.441	3.438	3.430	3.427	3.426	3.422	3.421	3.419	3.416	3.417	3.415	3.415	3.414	3.414	3.414	3.414	3.414	3.425
0.20	3.493		3.422	3.425	3.427	3.427	3.421	3.419	3.419	3.416	3.416	3.414	3.412	3.413	3.411	3.411	3.411	3.411	3.411	3.412	3.412	3.423
0.40	3.455	3.422		3.428	3.429	3.429	3.421	3.418	3.419	3.415	3.415	3.413	3.411	3.413	3.411	3.411	3.410	3.411	3.411	3.411	3.412	3.423
0.60	3.445	3.425	3.428		3.429	3.429	3.419	3.416	3.417	3.413	3.414	3.412	3.410	3.411	3.410	3.410	3.409	3.410	3.410	3.410	3.411	3.423
0.80	3.441	3.427	3.429	3.429		3.429	3.414	3.413	3.415	3.410	3.412	3.410	3.408	3.410	3.408	3.408	3.408	3.409	3.409	3.409	3.410	3.423
1.00	3.438	3.427	3.429	3.429	3.429		3.400	3.405	3.411	3.406	3.409	3.407	3.405	3.408	3.406	3.407	3.407	3.407	3.408	3.408	3.409	3.423
1.20	3.430	3.421	3.421	3.419	3.414	3.400		3.410	3.415	3.408	3.411	3.408	3.406	3.409	3.407	3.407	3.407	3.408	3.409	3.409	3.410	3.424
1.40	3.427	3.419	3.418	3.416	3.413	3.405	3.410		3.421	3.408	3.411	3.408	3.405	3.409	3.407	3.407	3.407	3.408	3.408	3.409	3.410	3.425
1.60	3.426	3.419	3.419	3.417	3.415	3.411	3.415	3.421		3.395	3.407	3.404	3.402	3.407	3.405	3.405	3.405	3.407	3.407	3.408	3.409	3.425
1.80	3.422	3.416	3.415	3.413	3.410	3.406	3.408	3.408	3.395		3.418	3.408	3.403	3.409	3.406	3.407	3.407	3.408	3.409	3.409	3.410	3.427
2.00	3.421	3.416	3.415	3.414	3.412	3.409	3.411	3.411	3.407	3.418		3.398	3.397	3.406	3.404	3.405	3.405	3.407	3.408	3.408	3.409	3.428
2.20	3.419	3.414	3.413	3.412	3.410	3.407	3.408	3.408	3.404	3.408	3.398		3.395	3.410	3.405	3.406	3.406	3.408	3.409	3.409	3.411	3.431
2.40	3.416	3.412	3.411	3.410	3.408	3.405	3.406	3.405	3.402	3.403	3.397	3.395		3.426	3.410	3.410	3.409	3.410	3.411	3.411	3.412	3.434
2.60	3.417	3.413	3.413	3.411	3.410	3.408	3.409	3.409	3.407	3.409	3.406	3.410	3.426		3.396	3.402	3.404	3.407	3.408	3.409	3.411	3.435
2.80	3.415	3.411	3.411	3.410	3.408	3.406	3.407	3.407	3.405	3.406	3.404	3.405	3.410	3.395		3.409	3.408	3.410	3.411	3.412	3.413	3.441
3.00	3.415	3.411	3.411	3.410	3.408	3.407	3.407	3.407	3.405	3.407	3.405	3.406	3.410	3.402	3.409		3.407	3.411	3.412	3.412	3.414	3.447
3.20	3.414	3.411	3.410	3.409	3.408	3.407	3.407	3.407	3.405	3.407	3.405	3.406	3.409	3.404	3.408	3.407		3.415	3.415	3.414	3.416	3.455
3.40	3.414	3.411	3.411	3.410	3.409	3.407	3.408	3.408	3.407	3.408	3.407	3.408	3.410	3.407	3.410	3.411	3.415		3.414	3.414	3.416	3.465
3.60	3.414	3.411	3.411	3.410	3.409	3.408	3.409	3.408	3.407	3.409	3.408	3.409	3.411	3.408	3.411	3.412	3.415	3.414		3.413	3.416	3.482
3.80	3.414	3.412	3.411	3.410	3.409	3.408	3.409	3.409	3.408	3.409	3.408	3.409	3.411	3.409	3.412	3.412	3.414	3.414	3.413		3.420	3.521
4.00	3.414	3.412	3.412	3.411	3.410	3.409	3.410	3.410	3.409	3.410	3.409	3.411	3.412	3.411	3.413	3.414	3.416	3.416	3.416	3.420		3.646
4.20	3.425	3.423	3.423	3.423	3.423	3.423	3.424	3.425	3.425	3.427	3.428	3.431	3.434	3.435	3.441	3.447	3.455	3.465	3.482	3.521	3.646	

Tab. 4.1:

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Übersicht über die berechneten pK-Werte aus allen Kombinationen von $V_{R,i}$ mit $V_{R,j}$ einer Titration von Mandelsäure.

102 Mandelsaeure

C0= 5.00000E-03 V0= 20.00
CR= 2.36520E-02 pH0= 7.017 St.= 57.395 Kw= 1.01000E-14

VR	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.20
0.00		0.962	0.962	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961	0.961
0.20	0.961		0.960	0.960	0.960	0.960	0.960	0.960	0.960	0.960	0.960	0.960	0.959	0.960	0.959	0.959	0.959	0.959	0.959	0.959	0.959	0.960
0.40	0.959	0.958		0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958	0.958
0.60	0.957	0.957	0.957		0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957	0.957
0.80	0.955	0.955	0.955	0.955		0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955
1.00	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954		0.953	0.953	0.954	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.954
1.20	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952		0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952	0.952
1.40	0.951	0.951	0.951	0.951	0.951	0.950	0.950		0.951	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950	0.951
1.60	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949		0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949	0.949
1.80	0.948	0.948	0.948	0.948	0.948	0.947	0.948	0.947	0.947		0.948	0.947	0.947	0.948	0.947	0.947	0.947	0.947	0.948	0.948	0.948	0.948
2.00	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946		0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946	0.946
2.20	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945		0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945
2.40	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943		0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.943	0.944
2.60	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942		0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942
2.80	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941		0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941	0.941
3.00	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939		0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.940
3.20	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938	0.938		0.938	0.938	0.938	0.938	0.938
3.40	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937	0.937		0.937	0.937	0.937	0.937
3.60	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936	0.936		0.936	0.936	0.936
3.80	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935		0.935	0.935
4.00	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934	0.934		0.934
4.20	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	0.933	

Tab. 4.2:

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Übersicht über den iterativ berechneten Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm_i}$ einer Titration von Mandelsäure. (Vergl. Tab. 4.1)

O 17 4-Nitrophenol

C0= 2.50000E-02 V0= 20.00
CR= 9.72000E-02 pH0= 6.906 St.= 58.445 Kw= 1.01000E-14

VR	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.20	4.40	4.60
0.20		7.546	7.399	7.276	7.194	7.185	7.174	7.178	7.146	7.188	7.164	7.159	7.159	7.159	7.158	7.157	7.153	7.154	7.153	7.154	7.154	7.153	7.156
0.40	7.546		7.294	7.190	7.125	7.131	7.129	7.142	7.113	7.140	7.139	7.136	7.138	7.140	7.140	7.140	7.138	7.139	7.139	7.141	7.141	7.141	7.145
0.60	7.399	7.294		7.108	7.062	7.090	7.097	7.118	7.090	7.122	7.124	7.122	7.126	7.129	7.130	7.131	7.129	7.131	7.131	7.134	7.135	7.135	7.139
0.80	7.276	7.190	7.108		7.021	7.081	7.094	7.120	7.086	7.125	7.126	7.123	7.128	7.131	7.132	7.133	7.131	7.132	7.133	7.136	7.136	7.136	7.140
1.00	7.194	7.125	7.062	7.021		7.151	7.136	7.159	7.104	7.149	7.146	7.140	7.143	7.145	7.145	7.145	7.141	7.142	7.142	7.144	7.144	7.144	7.148
1.20	7.185	7.131	7.090	7.081	7.151		7.121	7.163	7.090	7.148	7.145	7.138	7.142	7.144	7.144	7.144	7.140	7.142	7.141	7.144	7.144	7.144	7.148
1.40	7.174	7.129	7.097	7.094	7.136	7.121		7.209	7.075	7.157	7.151	7.142	7.146	7.147	7.147	7.147	7.142	7.143	7.143	7.146	7.146	7.145	7.149
1.60	7.178	7.142	7.118	7.120	7.159	7.163	7.209		6.974	7.134	7.134	7.127	7.134	7.138	7.139	7.139	7.135	7.137	7.137	7.141	7.141	7.141	7.146
1.80	7.146	7.113	7.090	7.086	7.104	7.090	7.075	6.974		7.392	7.244	7.193	7.186	7.180	7.174	7.169	7.161	7.160	7.158	7.160	7.159	7.157	7.161
2.00	7.168	7.140	7.122	7.125	7.149	7.148	7.157	7.134	7.392		7.134	7.120	7.135	7.140	7.142	7.141	7.136	7.138	7.138	7.142	7.142	7.142	7.148
2.20	7.164	7.139	7.124	7.126	7.146	7.145	7.151	7.134	7.244	7.134		7.106	7.135	7.142	7.143	7.143	7.136	7.139	7.139	7.143	7.143	7.143	7.149
2.40	7.159	7.136	7.122	7.123	7.140	7.138	7.142	7.127	7.193	7.120	7.106		7.167	7.162	7.157	7.152	7.143	7.145	7.143	7.148	7.148	7.147	7.153
2.60	7.159	7.138	7.126	7.128	7.143	7.142	7.146	7.134	7.186	7.135	7.135	7.167		7.157	7.152	7.148	7.137	7.140	7.140	7.146	7.145	7.145	7.152
2.80	7.159	7.140	7.129	7.131	7.145	7.144	7.147	7.138	7.180	7.140	7.142	7.162	7.157		7.147	7.143	7.130	7.137	7.136	7.144	7.144	7.143	7.151
3.00	7.158	7.140	7.130	7.132	7.145	7.144	7.147	7.139	7.174	7.142	7.143	7.157	7.152	7.147		7.140	7.122	7.133	7.134	7.143	7.143	7.143	7.151
3.20	7.157	7.140	7.131	7.133	7.145	7.144	7.147	7.139	7.169	7.141	7.143	7.152	7.148	7.143	7.140		7.105	7.130	7.132	7.144	7.144	7.143	7.153
3.40	7.153	7.138	7.129	7.131	7.141	7.140	7.142	7.135	7.161	7.136	7.136	7.143	7.137	7.130	7.122	7.105		7.156	7.146	7.158	7.154	7.151	7.162
3.60	7.154	7.139	7.131	7.132	7.142	7.142	7.143	7.137	7.160	7.138	7.139	7.145	7.140	7.137	7.133	7.130	7.156		7.136	7.159	7.154	7.150	7.163
3.80	7.153	7.139	7.131	7.133	7.142	7.141	7.143	7.137	7.158	7.138	7.139	7.143	7.140	7.136	7.134	7.132	7.146	7.136		7.183	7.163	7.155	7.170
4.00	7.154	7.141	7.134	7.136	7.144	7.144	7.146	7.141	7.160	7.142	7.143	7.148	7.146	7.144	7.143	7.144	7.158	7.159	7.183		7.144	7.142	7.166
4.20	7.154	7.141	7.135	7.136	7.144	7.144	7.146	7.141	7.159	7.142	7.143	7.148	7.145	7.144	7.143	7.144	7.154	7.154	7.163	7.144		7.140	7.177
4.40	7.153	7.141	7.135	7.136	7.144	7.144	7.145	7.141	7.157	7.142	7.143	7.147	7.145	7.143	7.143	7.143	7.151	7.150	7.155	7.142	7.140		7.218
4.60	7.156	7.145	7.139	7.140	7.148	7.148	7.149	7.146	7.161	7.148	7.149	7.153	7.152	7.151	7.151	7.153	7.162	7.163	7.170	7.166	7.177	7.218	

Tab. 4.3:

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Übersicht über die zur Mittelwertbildung herangezogenen Werte bei einer Titration von 4-Nitrophenol. (Meßfehler bei V_R=1.8)

	n (Anz. der Punkte)	Aus allen Werten von 1 bis n	von 3 bis n-2	von 3 bis n-2 |i-j|>1	Aus 80 % der Werte von 1 bis n	von 3 bis n-2	von 3 bis n-2 |i-j|>1
3,4-Dinitrobenzoes.	20	2.800	2.793	2.790	2.800	2.797	2.797
Stdabw. ⟶		0.059	0.068	0.027	0.006	0.005	0.004
1 Wertezahl →		k=190	k=120	k=105	k=152	k= 96	k= 84
101 Mandelsaeure	22	3.408	3.392	3.400	3.414	3.408	3.408
Stdabw. ⟶		0.132	0.126	0.105	0.016	0.009	0.009
2 Wertezahl →		k=231	k=153	k=136	k=185	k=122	k=109
102 Mandelsaeure	22	3.413	3.410	3.410	3.410	3.409	3.409
Stdabw. ⟶		0.010	0.006	0.005	0.003	0.002	0.002
3 Wertezahl →		k=231	k=153	k=136	k=185	k=122	k=109
122 Essigsaeure	24	4.709	4.778	4.773	4.771	4.769	4.769
Stdabw. ⟶		0.267	0.087	0.038	0.012	0.009	0.008
4 Wertezahl →		k=276	k=190	k=171	k=221	k=152	k=137
017 4-Nitrophenol	24	7.149	7.140	7.140	7.144	7.141	7.141
Stdabw. ⟶		0.043	0.031	0.019	0.009	0.008	0.007
5 Wertezahl →		k=276	k=190	k=171	k=221	k=152	k=137
P 11 4-Chlorphenol	25	9.315	9.427	9.427	9.432	9.432	9.432
Stdabw. ⟶		0.344	0.030	0.023	0.012	0.008	0.007
6 Wertezahl →		k=300	k=210	k=190	k=240	k=168	k=152

Tab. 4.4:

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Vergleich von Ergebnissen mit unterschiedlicher Mittelwertbildung.
(k = Anzahl der Kombinationen, die zur Mittelwertbildung herangezogen wurden)

4.2.3 Fehlerbetrachtung

Um die Güte des hier beschriebenen Verfahrens der Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung festzustellen, wurde es sowohl an gerechneten Titrationskurven als auch an praktischen Titrationen von Substanzen, deren pK-Werte gut bekannt sind, Mandelsäure, 4-Nitrophenol und Ammoniumchlorid, ausgetestet.

Im folgenden Abschnitt sollen Fehler des Verfahrens diskutiert und Möglichkeiten der Verbesserung aufgezeigt werden.

4.2.3.1 Fehler in der Vorlagekonzentration der schwachen Säure

In Abschnitt 3.2 wurde beschrieben, wie sich ein Fehler in C_o bei der Bestimmung von Aciditätskonstanten durch Auflösung des Basisgleichungssatzes als systematischer 'Gang' in den an den einzelnen Punkten der Titrationskurve berechneten pK-Werten bemerkbar macht.

Auch bei der praktischen Erprobung des hier dargestellten Verfahrens wurde häufig beobachtet, daß die pK-Werte für irgendein $V_{R,i}$ mit steigendem $V_{R,j}$ mehr oder weniger stark anstiegen oder abfielen. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß in dem Verfahren der pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung ein Fehler in der Konzentration nur einen sehr

geringen Einfluß auf die berechneten pK-Werte hat.

Dies wird in Tabelle 4.5 verdeutlicht. Sie enthält einen Vergleich beider Verfahren anhand einer Originaltitration und der gleichen Titration, bei der mit einem Fehler von -10 % in der Konzentration gerechnet wurde.

Mandelsaeure

CO : 0.004934 Mol/l
VO : 20.00 ml
CR : 0.023652 Mol/l
pHo: 6.984
St.: 57.867 mV/pH

		pK-Bestimmung aus der GRAN-Gleichung fuer VRj=3.2 pHm 4.042		pK-Bestimmung durch Aufloesen des Basisgleichungssatzes	
VRi	pHm	Original-daten	Fehler von -10 % in Co	Original-daten	Fehler von -10 % in Co
0.4	3.126	3.413	3.413	3.411	3.347
0.6	3.177	3.411	3.411	3.410	3.343
0.8	3.229	3.409	3.409	3.408	3.338
1.0	3.282	3.407	3.407	3.407	3.334
1.2	3.337	3.407	3.407	3.407	3.328
1.4	3.393	3.406	3.406	3.406	3.320
1.6	3.449	3.402	3.402	3.403	3.315
1.8	3.510	3.405	3.405	3.405	3.306
2.0	3.571	3.403	3.403	3.404	3.296
2.2	3.636	3.404	3.404	3.405	3.284
2.4	3.705	3.406	3.406	3.406	3.264
2.6	3.776	3.400	3.400	3.403	3.242
2.8	3.856	3.404	3.404	3.405	3.209
3.0	3.943	3.403	3.402	3.405	3.158
3.2	4.042	---	---	3.405	3.064
3.4	4.157	3.410	3.409	3.405	2.839
3.6	4.300	3.410	3.409	3.405	---

Tab. 4.5:

Auswirkung eines Fehlers von 10 % in der Konzentration der schwachen Säure. Vergleich zwischen dem Verfahren der pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung und dem Verfahren durch Auflösung der Basisgleichungen nach K_a.

Um dies auch grafisch vergleichen zu können, ist in Abb. 4.2 wie bei den Grafiken des Abschnitts 3.2 wieder ein Fehler von 5 % in der Konzentration angenommen.

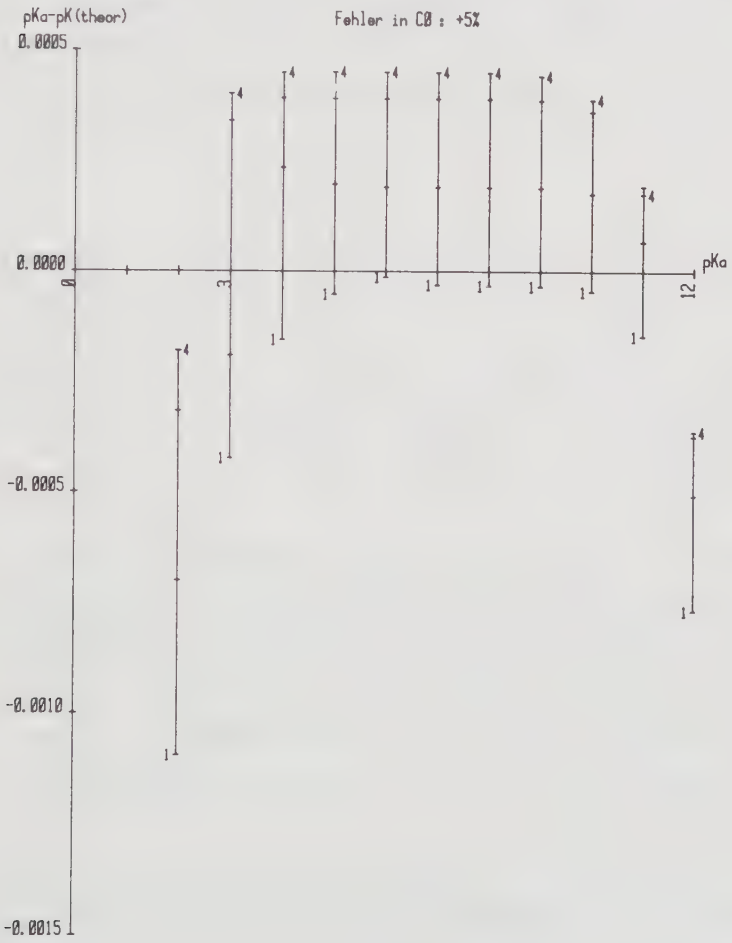

Abb. 4.2:

pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 5 % in C_o

pH_o = 6.8 St. = 58 mV/pH C_o = 0.02 mol/l C_R = 0.1 mol/l

4.2.3.2 Fehler in den Elektrodenparametern

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 verdeutlichen an gerechneten Titrationskurven die Abweichung im pK-Wert in Abhängigkeit vom theoretischen pK-Wert jeweils für einen Fehler von 0.1 mV/pH in der Steilheit und 0.02 pH-Einheiten im Potentialnullpunkt. Das sind die durchschnittlichen Fehler in den Elektrodenparametern, wie in Abschnitt 3.1 gezeigt wurde.

$V_{R,i}$ ist jeweils 2.0 ml, $V_{R,j}$ besitzt die Werte 0.4, 1.2, 2.8 und 3.6 ml, die in den Grafiken durch die Zahlen 1 bis 4 gekennzeichnet sind. $V_{R,i}$ = 2.0 ml ist nur als exemplarisches Beispiel herausgegriffen. Für andere $V_{R,i}$ würden zwar die Fehler etwas andere Werte besitzen, der prinzipielle Verlauf der Fehlerfunktion wäre jedoch der gleiche.

Ein Fehler in pH_o ist nicht, wie man annehmen könnte, über den gesamten pK-Bereich linear, d.h. ein Fehler im Potentialnullpunkt ergibt nicht bei allen pK-Werten auch den gleichen Fehler im berechneten pK-Wert. Dies trifft nur etwa für den Bereich zwischen pK ~ 5 bis 10 zu. Bei pK-Werten < 5 und > 10 kommt zusätzlich noch ein 'Gang' hinzu: Mit steigendem $V_{R,j}$ nimmt der pK-Wert ab.
Anders aber als bei den Fehlerfunktionen für die pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz ist die durchschnittliche Abweichung vom theoretischen pK-Wert bei pK ~ 10 bis 12 kleiner als bei den pK-Werten 5 bis 9, wenn auch der 'Gang' größer ist.

Die Abweichungen bei einem Fehler in der Steilheit der kombinierten Glaselektrode sind um so größer, je weiter der pK-Wert von 7 entfernt ist. Das gleiche gilt auch für den charakteristischen Gang. Ab pK ~ 11 beobachtet man jedoch ein 'Durchhängen': Mit steigendem $V_{R,j}$ fällt der pK-Wert zunächst und steigt dann wieder.

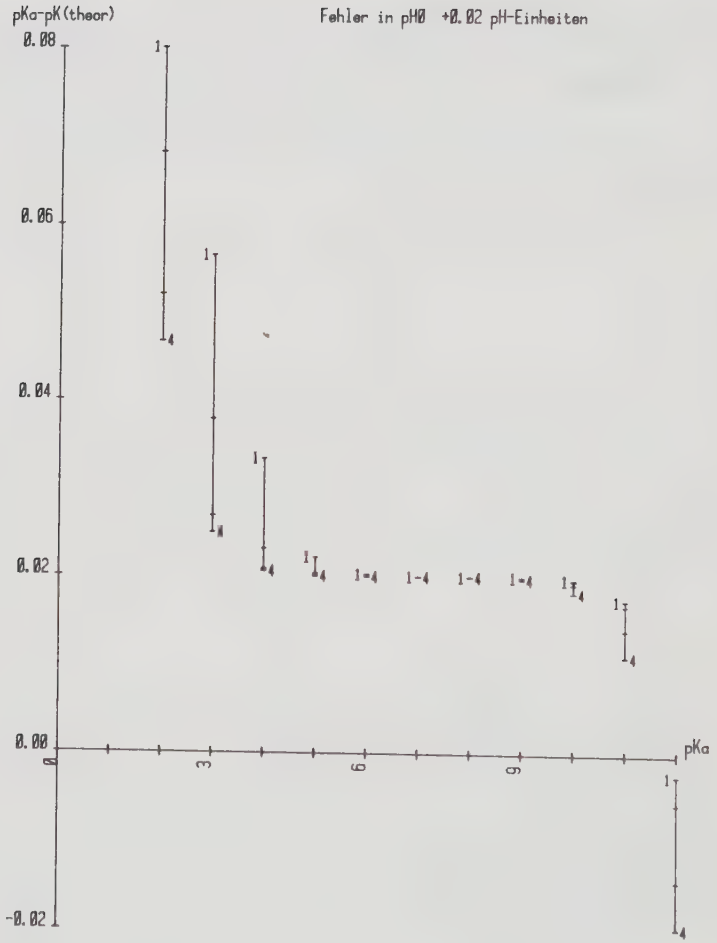

Abb. 4.3:

pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 0.02 pH-Einheiten im Potentialnullpunkt.
pH_o = 6.8 St. = 58 mV/pH C_o = 0.02 mol/l C_R = 0.1 mol/l

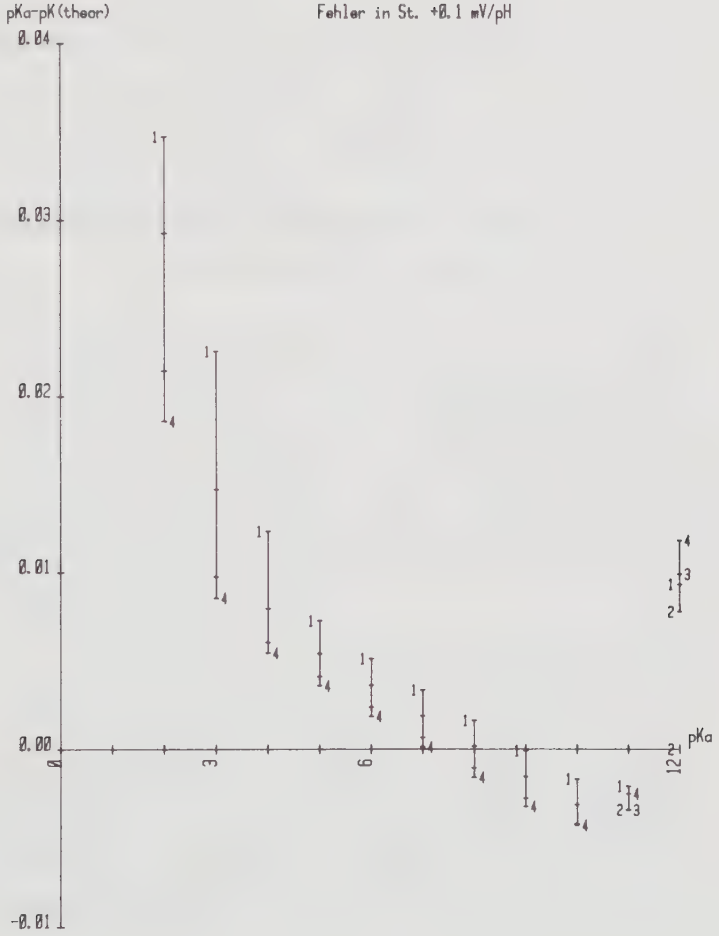

Abb. 4.4:

pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Abweichung vom theoretischen pK-Wert in Abhängigkeit vom pK-Wert bei einem Fehler von 0.1 mV/pH in der Steilheit.
pH_o = 6.8 St. = 58 mV/pH C_o = 0.02 mol/l C_R = 0.1 mol/l

4.2.4 Verbesserung

Die Beobachtung, daß die Kurven, die man erhält, wenn man für irgendeinen Wert von $V_{R,i}$ die berechneten pK-Werte als Funktion von $V_{R,j}$ darstellt, nach höheren oder niedrigeren pK-Werten ausweichen, wurde vor allem bei Titrationen von mäßig starken Säuren ($pK_a < 4$) gemacht und brachte im Ergebnis größere Abweichungen bei den pK-Werten der Testsubstanzen.

Zu der Tatsache, daß sich der Fehler in allen Parametern auf die pK-Bestimmung schwacher Säuren um so stärker auf die ermittelten pK-Werte auswirken, je stärker die Säure ist, und dies auch nicht linear erfolgt, kommt noch hinzu, daß die Elektrodenparameter bei Titrationen im relativ stark sauren Milieu (etwa pH < 2), einer gewissen Drift unterliegen können [25,68].
So wurden versuchsweise vor und nach drei Titrationen von relativ starken Säuren (2,4-Dinitrobenzoesäure pK = 1.425 , 3,4-Dinitrobenzoesäure pK = 2.818 und Mandelsäure pK = 3.411) die Elektrodenparameter durch Eichung mit NBS-Puffern bestimmt. Zwischen beiden Messungen ergaben sich Differenzen in der Steilheit von 0.060 mV/pH, in pH_o sogar um 0.033 pH.

Es wurde deshalb versucht, durch eine Optimierung der Elektrodenparameter mit Hilfe einer binären Intervallschachtelung, ähnlich dem Verfahren, wie es von EBEL und BINDER zur C_o-Optimierung bei der pK-Bestimmung durch Auflösen des Basisgleichungssatzes beschrieben wurde [7], eine Verbesserung zu erreichen.

Da dieser charakteristische Gang bei steigendem $V_{R,j}$ natürlich für alle $V_{R,i}$ beobachtet wird, und dabei jedesmal anders in Erscheinung tritt, ist es schwierig, die Reihe festzulegen, an der die Optimierung durchgeführt werden soll.
Die Kombinationen von $V_{R,i}$ mit $V_{R,j}$ werden deshalb auf folgende Weise so zusammengefaßt, daß für jeden Punkt der Titrationskurve nur ein charakteristischer pK-Wert übrigbleibt:

Für alle $V_{R,i}$ von i=3 bis i=n-2 wird ein Mittelwert der pK-Werte aus der Kombination mit allen $V_{R,j}$ ermittelt. Zunächst werden aber, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, diejenigen Werte eliminiert, bei denen $|i-j| = 1$ ist. Von den restlichen Werten werden 20 % ausgeschlossen, und zwar nicht die mit der größten Abweichung vom Mittelwert, sondern die mit der größten Abweichung von der Ausgleichsgeraden. Aus den restlichen Werten wird der Mittelwert gebildet.
So wird für jeden Wert von $V_{R,i}$ verfahren, und man erhält für jeden Punkt der Titrationskurve einen einzigen pK-Wert.

Weisen diese pK-Werte nicht nur statistische Schwankungen auf, sondern zeigen sie bei der Darstellung als Funktion des Reagenzvolumens den beschriebenen Gang auf, wird die eigentliche Optimierungsrechnung als binäre Intervallschachtelung durchgeführt.
Obwohl es mathematisch nicht exakt ist, da es sich um Funktionen höherer Ordnung handelt, werden diese pK-Werte durch eine Gerade ausgeglichen und nach Ausschluß von 20 % der Werte deren Steigung ermittelt. Ist diese positiv, so wird angenommen, daß die ursprünglich eingesetzte Elektrodensteilheit zu

niedrig war. Die Steilheit wird dann um einen bestimmten Betrag $\Delta\sigma$, beispielsweise 0.4 mv/pH geändert und die gesamte Rechnung wiederholt. Ist die Steigung negativ, so wird das Vorzeichen von $\Delta\sigma$ geändert. Da der Faktor $\Delta\sigma$ nach jedem Durchlauf halbiert wird, wird die Steilheit so lange eingeschachtelt, bis die mit dieser Steilheit berechneten pK-Werte keinen größeren Gang mehr aufweisen.
Die Endrechnung wird dann auf die Weise, wie sie in Abschn. 4.2.2 beschrieben wurde, vorgenommen.

Tabelle 4.6 zeigt die Ergebnisse bei einer Titration von Mandelsäure.
Mit * sind die pK-Werte bezeichnet, die zur Mittelwertbildung in den einzelnen Zeilen herangezogen wurden.
Mit + sind die Mittelwerte aus den Zeilen gekennzeichnet, an denen die Optimierung der Elektrodensteilheit durchgeführt wurde.
Unterstrichen sind diejenigen pK-Werte, die dann in die Endrechnung eingehen.
In der Tabelle sind auch die Ergebnisse der pK-Bestimmung durch Auflösung des Basisgleichungssatzes vor und nach der C_o-Optimierung aufgeführt. Dabei sind mit # diejenigen Werte gekennzeichnet, an denen die C_o-Optimierung durchgeführt wurde.

Die auf diese Weise ermittelte 'optimierte' Steilheit bedeutet nicht unbedingt eine Verbesserung der Elektrodensteilheit, sie kann nämlich durchaus Werte von 60 mV/pH annehmen, was sich

nicht mit der Thermodynamik in Einklang bringen läßt.

Es wurde bereits gezeigt, daß auch ein Fehler im Meßkettennullpunkt, besonders bei pK-Werten < 6, solch einen charakteristischen Gang bewirkt. Da jedoch das Ziel des hier beschriebenen Verfahrens einzig und allein die möglichst genaue Bestimmung von Aciditätskonstanten sein soll, erscheint es zulässig, sämtliche Fehler, die zu diesem systematischen Gang und damit zu größeren Ungenauigkeiten in den zu bestimmenden pK-Werten führen, auf einen einzigen Parameter, die Elektrodensteilheit, abzuwälzen, wenn dadurch genauere pK-Werte erhalten werden.

Dies sollen die Beispiele in Tabelle 4.7 verdeutlichen. Anhand einer gerechneten Titrationskurve mit pK = 2 wird gezeigt, wie sich verschiedene Fehler in Steilheit und pH_o auf die pK-Werte auswirken und wie die 'Optimierung' der Steilheit die Ergebnisse entscheidend verbessert. Die Resultate werden mit denen verglichen, die durch Auflösen der Basisgleichungen der Titrationskurve erhalten werden. Das letztgenannte Verfahren wurde zusätzlich noch mit der 'optimierten' Steilheit durchgeführt.

Die Fehler der Elektrodenparameter, besonders der der Steilheit, sind größer als durchschnittlich ermittelt angesetzt, um die Resultate deutlicher werden zu lassen.

Das Verfahren der pK-Bestimmung mit Hilfe der GRAN-Gleichung bringt in allen Fällen durch die Steilheit - 'Optimierung' eindeutig bessere Ergebnisse als das Verfahren der Auflösung des Basisgleichungssatzes nach K_a. Führt man letzteres Verfahren

mit der nach dem K_a-GRAN-Verfahren 'optimierten' Steilheit durch, stimmen die Ergebnisse praktisch überein.

116 Mandelsaeure

C0= 5.00000E-03 V0= 20.00
CR= 2.36520E-02 pH0= 6.984 St.= 57.867 Kw= 1.01000E-14

VR	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.20
0.20		3.232	3.252	3.230	3.256	3.275	3.282	3.291	3.293	3.301	3.309	3.312	3.317	3.321	3.326	3.331	3.334	3.338	3.340	3.343	3.348
0.40	3.232		3.271	3.229	3.263	3.285	3.290	3.299	3.300	3.307	3.315	3.318	3.323	3.327	3.332	3.336	3.339	3.342	3.344	3.348	3.352
0.60	3.252	3.271		3.192	3.260	3.289*	3.295*	3.303*	3.304*	3.312*	3.320	3.323*	3.328*	3.331*	3.336*	3.340*	3.343*	3.346*	3.348	3.351	3.356
0.80	3.230	3.229	3.192		3.331	3.338	3.329*	3.330*	3.325	3.330*	3.336*	3.337*	3.341*	3.343*	3.347*	3.350*	3.353*	3.355*	3.356*	3.359	3.364
1.00	3.256	3.263	3.260	3.331		3.346	3.328*	3.330*	3.323	3.330*	3.337*	3.338*	3.342*	3.344*	3.348*	3.351*	3.354*	3.357*	3.358*	3.361	3.365
1.20	3.275	3.285	3.289	3.338	3.346		3.311	3.323*	3.317*	3.326*	3.336*	3.337*	3.341*	3.344*	3.349*	3.352*	3.355*	3.357*	3.359*	3.362	3.366
1.40	3.282	3.290	3.295	3.329*	3.328*	3.311		3.335	3.319	3.331*	3.342*	3.342*	3.345*	3.348*	3.353*	3.356*	3.359*	3.361*	3.362*	3.365	3.370
1.60	3.291	3.299	3.303	3.330*	3.330*	3.323*	3.335		3.305	3.330	3.344*	3.343*	3.348*	3.350*	3.355*	3.358*	3.361*	3.363*	3.364*	3.367	3.372
1.80	3.293	3.300	3.304*	3.325	3.323*	3.317*	3.319*	3.305		3.355	3.363	3.356*	3.359*	3.359*	3.363*	3.366*	3.368*	3.370*	3.370*	3.373	3.377
2.00	3.301	3.307	3.312*	3.330	3.330*	3.326*	3.331*	3.330*	3.355		3.371	3.356*	3.360*	3.360*	3.365*	3.367*	3.370*	3.371*	3.371	3.374	3.379
2.20	3.309	3.315	3.320	3.336*	3.337*	3.336*	3.342*	3.344*	3.363	3.371		3.342	3.355*	3.357*	3.363*	3.367*	3.370*	3.371*	3.371*	3.375	3.380
2.40	3.312	3.318	3.323	3.337*	3.338*	3.337*	3.342*	3.343*	3.356	3.356*	3.342		3.367	3.364*	3.370*	3.373*	3.375*	3.376*	3.375*	3.379	3.384
2.60	3.317	3.323	3.328	3.341*	3.342*	3.341*	3.346*	3.348*	3.359	3.360*	3.355*	3.367		3.361	3.372*	3.374*	3.377*	3.378*	3.377*	3.380	3.386
2.80	3.321	3.327	3.331	3.343*	3.344*	3.344*	3.348*	3.350*	3.359*	3.360*	3.357*	3.364*	3.361		3.383	3.381*	3.382*	3.382*	3.380	3.383	3.389
3.00	3.326	3.332	3.336	3.347*	3.348*	3.349*	3.353*	3.355*	3.363*	3.365*	3.363*	3.370*	3.372*	3.383		3.379	3.382*	3.381*	3.379	3.383	3.390
3.20	3.331	3.336	3.340*	3.350*	3.351*	3.352*	3.356*	3.358*	3.366*	3.367*	3.367*	3.373*	3.374*	3.381*	3.379		3.384	3.383	3.379	3.384	3.393
3.40	3.334	3.339	3.343	3.353*	3.354*	3.356*	3.359*	3.361*	3.368*	3.370*	3.370*	3.375*	3.377*	3.382*	3.382*	3.384		3.381	3.376	3.384	3.395
3.60	3.338	3.342	3.346	3.355*	3.357*	3.357*	3.361*	3.363*	3.370	3.371*	3.371*	3.376*	3.378*	3.382*	3.381*	3.383*	3.381		3.371	3.386	3.400
3.80	3.340	3.344	3.348	3.356*	3.358*	3.359*	3.362*	3.364*	3.370*	3.371*	3.371*	3.375*	3.377*	3.380*	3.379*	3.379	3.376	3.371		3.401	3.414
4.00	3.343	3.348	3.351	3.359	3.361	3.362	3.365	3.367	3.373	3.374	3.375	3.379	3.380	3.383	3.383	3.384	3.384	3.386	3.401		3.427
4.20	3.348	3.352	3.356	3.364	3.365	3.366	3.370	3.372	3.377	3.379	3.380	3.384	3.386	3.389	3.390	3.393	3.395	3.400	3.414	3.427	

Tab. 4.6 a :

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung

vR	pHm	pHs	Ka-GRAN-Verfahren Mittelwerte aus den Zeilen (nur Werte mit * beruecks.)			Ka-Basisgleichungssatz		CO-Optim.	
			Ka	pKa	Std.abw.	Ka	pKa	Ka	pKa
0.20	3.045	2.941				4.465145E-04	3.3502 #	4.658364E-04	3.3318
0.40	3.095	2.992				4.420363E-04	3.3545 #	4.618285E-04	3.3355
0.60	3.146	3.044	4.783343E-04	3.3207	0.0196	4.385906E-04	3.3579 #	4.590000E-04	3.3382
0.80	3.201	3.100	4.547403E-04	3.3423	0.0100	4.305709E-04	3.3660 #	4.514487E-04	3.3454
1.00	3.254	3.154	4.538850E-04	3.3432	0.0107	4.288722E-04	3.3677 #	4.506976E-04	3.3461
1.20	3.308	3.210	4.559107E-04	3.3413	0.0139	4.277278E-04	3.3688 #	4.506987E-04	3.3461
1.40	3.365	3.268	4.506022E-04	3.3464	0.0124	4.242360E-04	3.3724 #	4.483987E-04	3.3483
1.60	3.423	3.327	4.493570E-04	3.3476	0.0139	4.213137E-04	3.3749 #	4.474759E-04	3.3492
1.80	3.485	3.390	4.496536E-04	3.3478	0.0244	4.166236E-04	3.3803 #	4.438601E-04	3.3528
2.00	3.547	3.454	4.439763E-04	3.3482	0.0208	4.146414E-04	3.3823 #	4.440600E-04	3.3526
2.20	3.611	3.519	4.428030E-04	3.3540	0.0144	4.136431E-04	3.3834 #	4.458304E-04	3.3508
2.40	3.681	3.591	4.396259E-04	3.3572	0.0167	4.095234E-04	3.3877 #	4.448501E-04	3.3518
2.60	3.754	3.665	4.375574E-04	3.3592	0.0155	4.072273E-04	3.3902 #	4.467698E-04	3.3499
2.80	3.834	3.747	4.371229E-04	3.3596	0.0149	4.035405E-04	3.3941 #	4.434715E-04	3.3483
3.00	3.920	3.835	4.342001E-04	3.3625	0.0123	4.018909E-04	3.3959 #	4.545304E-04	3.3424
3.20	4.013	3.935	4.354457E-04	3.3612	0.0120	3.988691E-04	3.3992 #	4.624728E-04	3.3349
3.40	4.132	4.052	4.294335E-04	3.3672	0.0105	3.956257E-04	3.4027 #	4.765498E-04	3.3219
3.60	4.274	4.197	4.270729E-04	3.3696	0.0104	3.892049E-04	3.4098		
3.80	4.471	4.398	4.231645E-04	3.3685	0.0084	3.723163E-04	3.4285		
4.00	4.778	4.712				3.519452E-04	3.4535		
4.20	5.907	5.867				2.011451E-04	3.6965		
					Mittelw.	4.189389E-04	3.3781	4.531047E-04	3.3439
					Std.abw.	1.536890E-05	0.0159	9.119009E-06	0.0086

Tab. 4.6 b :

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung

Nach Steilheit-Optimierung

116 Mandelsaeure

C0= 4.96094E-03 V0= 20.00
CR= 2.36520E-02 pH0= 6.984 St.= 58.326 Kw= 1.01000E-14

VR	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.20
0.20		3.473	3.469	3.419	3.431	3.436	3.429	3.427	3.418	3.418	3.419	3.416	3.416	3.414	3.415	3.415	3.415	3.415	3.414	3.415	3.417
0.40	3.473		3.466	3.397	3.419	3.429	3.423	3.421	3.413	3.413	3.415	3.412	3.412	3.411	3.412	3.412	3.413	3.413	3.412	3.413	3.415
0.60	3.469	3.466		3.338	3.399	3.419	3.414	3.414	3.405	3.408	3.410	3.408	3.408	3.408	3.409	3.409	3.410	3.410	3.410	3.411	3.413
0.80	3.419	3.397	3.338		3.462	3.459	3.438	3.432	3.418	3.418	3.419	3.415	3.415	3.413	3.414	3.414	3.415	3.414	3.413	3.414	3.416
1.00	3.431	3.419	3.399	3.462		3.456	3.427	3.423	3.409	3.410	3.413	3.410	3.410	3.409	3.410	3.411	3.412	3.412	3.411	3.412	3.414
1.20	3.436	3.429	3.419	3.459	3.456		3.401	3.408	3.395	3.401	3.405	3.403	3.405	3.404	3.406	3.407	3.408	3.409	3.408	3.409	3.412
1.40	3.429	3.423	3.414	3.438	3.427	3.401		3.414	3.392	3.400	3.407	3.404	3.405	3.405	3.407	3.408	3.409	3.409	3.408	3.410	3.413
1.60	3.427	3.421	3.414	3.432	3.423	3.408	3.414		3.373	3.394	3.405	3.401	3.403	3.403	3.405	3.407	3.408	3.409	3.408	3.410	3.413
1.80	3.418	3.413	3.406	3.418	3.409	3.395	3.392	3.373		3.416	3.421	3.410	3.411	3.409	3.411	3.412	3.413	3.413	3.411	3.413	3.416
2.00	3.418	3.413	3.408	3.418	3.410	3.401	3.400	3.394	3.416		3.425	3.408	3.409	3.408	3.410	3.411	3.412	3.412	3.411	3.412	3.416
2.20	3.419	3.415	3.410	3.419	3.413	3.406	3.407	3.405	3.421	3.425		3.391	3.402	3.402	3.407	3.409	3.410	3.410	3.409	3.411	3.415
2.40	3.416	3.412	3.408	3.415	3.410	3.403	3.404	3.401	3.410	3.408	3.391		3.412	3.407	3.412	3.413	3.414	3.413	3.412	3.413	3.417
2.60	3.416	3.412	3.408	3.415	3.410	3.405	3.405	3.403	3.411	3.409	3.402	3.412		3.403	3.412	3.413	3.414	3.414	3.411	3.414	3.418
2.80	3.414	3.411	3.408	3.413	3.409	3.404	3.405	3.403	3.409	3.408	3.402	3.407	3.403		3.421	3.418	3.418	3.416	3.413	3.415	3.420
3.00	3.415	3.412	3.409	3.414	3.410	3.406	3.407	3.406	3.411	3.410	3.407	3.412	3.412	3.421		3.415	3.416	3.415	3.411	3.414	3.420
3.20	3.415	3.412	3.409	3.414	3.411	3.407	3.408	3.407	3.412	3.411	3.409	3.413	3.413	3.418	3.415		3.418	3.415	3.410	3.414	3.421
3.40	3.415	3.413	3.410	3.415	3.412	3.408	3.409	3.408	3.413	3.412	3.410	3.414	3.414	3.418	3.416	3.418		3.412	3.406	3.413	3.421
3.60	3.415	3.413	3.410	3.414	3.412	3.409	3.409	3.409	3.413	3.412	3.410	3.413	3.414	3.416	3.415	3.415	3.412		3.400	3.413	3.425
3.80	3.414	3.412	3.410	3.413	3.411	3.408	3.408	3.408	3.411	3.411	3.409	3.412	3.411	3.413	3.411	3.410	3.406	3.400		3.427	3.437
4.00	3.415	3.413	3.411	3.414	3.412	3.409	3.410	3.410	3.413	3.412	3.411	3.413	3.414	3.415	3.414	3.414	3.413	3.413	3.427		3.447
4.20	3.417	3.415	3.413	3.416	3.414	3.412	3.413	3.413	3.416	3.416	3.415	3.417	3.418	3.420	3.420	3.421	3.421	3.425	3.437	3.447	

Tab. 4.6 c :
Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung

VR	pHm	pHs	Ka-GRAN-Verfahren Mittelwerte aus den Zeilen (nur Werte mit * beruecks.)			Ka-Basisgleichungssatz		CO-Optim.	
			Ka	pKa	Std.abw.	Ka	pKa	Ka	pKa
0.20	3.045	2.972				3.811861E-04	3.4189 #	3.350065E-04	3.4145
0.40	3.095	3.023				3.827355E-04	3.4171 #	3.867077E-04	3.4126
0.60	3.146	3.075	3.892727E-04	3.4098	0.0022	3.843268E-04	3.4153 #	3.884744E-04	3.4106
0.80	3.201	3.131	3.831534E-04	3.4167 +	0.0051	3.812954E-04	3.4187 #	3.855848E-04	3.4139
1.00	3.254	3.184	3.894237E-04	3.4096 +	0.0034	3.830662E-04	3.4157 #	3.875877E-04	3.4116
1.20	3.308	3.239	3.918135E-04	3.4069	0.0044	3.843466E-04	3.4147 #	3.896367E-04	3.4093
1.40	3.365	3.297	3.929797E-04	3.4057 +	0.0054	3.841741E-04	3.4155 #	3.892399E-04	3.4098
1.60	3.423	3.356	3.909412E-04	3.4079 +	0.0057	3.841052E-04	3.4155 #	3.895050E-04	3.4095
1.80	3.485	3.419	3.873041E-04	3.4120 +	0.0039	3.812843E-04	3.4188 #	3.870327E-04	3.4123
2.00	3.547	3.482	3.905121E-04	3.4084	0.0040	3.810946E-04	3.4190 #	3.873108E-04	3.4119
2.20	3.611	3.547	3.913443E-04	3.4075 +	0.0034	3.816244E-04	3.4184 #	3.884224E-04	3.4107
2.40	3.681	3.613	3.895476E-04	3.4095 +	0.0036	3.791945E-04	3.4211 #	3.866440E-04	3.4127
2.60	3.754	3.692	3.893698E-04	3.4097 +	0.0037	3.783023E-04	3.4222 #	3.866117E-04	3.4127
2.80	3.834	3.773	3.891613E-04	3.4099 +	0.0052	3.760733E-04	3.4247 #	3.854570E-04	3.4140
3.00	3.920	3.860	3.885435E-04	3.4106 +	0.0032	3.760835E-04	3.4247 #	3.865516E-04	3.4128
3.20	4.018	3.959	3.887004E-04	3.4104 +	0.0025	3.740006E-04	3.4271 #	3.869472E-04	3.4123
3.40	4.132	4.075	3.872188E-04	3.4121 +	0.0031	3.721722E-04	3.4293 #	3.832198E-04	3.4109
3.60	4.274	4.219	3.875380E-04	3.4117 +	0.0022	3.675061E-04	3.4347		
3.80	4.471	4.419	3.891032E-04	3.4099 +	0.0013	3.537513E-04	3.4513		
4.00	4.778	4.730				3.362890E-04	3.4733		
4.20	5.907	5.875				1.968850E-04	3.7058		
Mittelw. aus 80 % der Werte von VR = 0.60 bis 3.80:			3.88940E-04	3.4101		Mittelw.	3.803274E-04	3.4199	3.873494E-04	3.4119
Standardabweichung:			2.65091E-06	0.0030 (n=96)		Std.abw.	3.805212E-06	0.0044	1.396902E-06	0.0016
						CO optimiert: 4.963867E-03				

Tab. 4.6 d :

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung

Abw. der Elektr.par. St.	pHo	Basisgleich.	Co-Opt	GRAN	nach St.-Optimierung Basisgleich.	Co opt	GRAN
0.0	-0.02	1.955	1.949	1.938	1.990	1.992	1.991
0.2	-0.02	1.988	1.989	1.989	1.990	1.992	1.991
0.2	0.02	2.073	2.078	2.107	2.010	2.009	2.008
-0.2	0.02	2.011	2.011	2.010	2.009	2.008	2.008
-0.4	0.02	1.976	1.961	1.960	2.009	2.010	2.009
0.4	0.02	2.102	2.123	2.152	2.010	2.009	2.008
0.4	-0.02	1.945	1.941	1.933	1.990	1.991	1.992
0.2	0.04	1.887	1.862	1.831	1.990	1.991	1.992
0.2	-0.04	1.943	1.938	1.927	1.980	1.982	1.983

Tab. 4.7:

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung:
Resultate der Steilheit - 'Optimierung' im Vergleich mit den Ergebnissen der pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz bei einer theoretischen Titrationskurve pK 2 mit verschiedenen eingerechneten Fehlern in den Elektrodenparametern

4.2.5 Ergebnisse

Die Tabelle 4.8 gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse. Die in Abschnitt 4.2.4 beschriebene Optimierungsrechnung wurde aber nur vorgenommen, wenn die Standardabweichung der berechneten pK-Werte größer als 0.005 war.
Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die Resultate angegeben, die nach dem Verfahren der Auflösung des Basisgleichungssatzes mit C_o-Optimierung erhalten wurden.

Substanz	pKa	LIT.	Ka-GRAN-Verf. pK	Stdabw.	Basisgleich. pK	Stdabw.
Amidosulfonsaeure			1.014	0.051	1.718	0.018
			0.988	0.059	1.324	0.022
			1.042	0.035	1.624	0.021
2,6-Dinitrobenzoesre.	1.140	[64]	1.178	0.004	1.360	0.006
			1.214	0.006	1.382	0.006
2,6-Dichlorbenzoesre.	1.820	[64]	1.890	0.005	1.895	0.004
			1.417	0.009	2.068	0.010
			1.853	0.006	1.924	0.008
2,4-Dinitrobenzoesre.	1.425	[64]	1.587	0.007	1.759	0.004
			1.294	0.003	1.628	0.010
			1.542	0.008	1.602	0.011
3,4-Dinitrobenzoesre.	2.818	[64]	2.799	0.011	2.756	0.006
			2.819	0.011	2.843	0.006
Mandelsaeure	3.411	[64]	3.410	0.002	3.344	0.009
			3.428	0.005	3.435	0.005
			3.425	0.002	3.424	0.002
			3.414	0.002	3.462	0.006
			3.408	0.002	3.411	0.003
Essigsaeure	4.756	[64]	4.760	0.013	4.767	0.003
			4.768	0.003	4.770	0.002
Hydroxylamin-HCl	6.029	[64]	5.978	0.004	5.973	0.003
			5.969	0.004	5.933	0.004
			5.979	0.002	5.978	0.002
4-Nitrophenol	7.149	[64]	7.130	0.003	7.122	0.004
			7.142	0.002	7.147	0.002
Ammoniumchlorid	9.245	[64]	9.226	0.004	9.201	0.004
			9.275	0.006	9.236	0.007
4-Chlorphenol	9.378	[64]	9.382	0.002	9.418	0.003
			9.405	0.004	9.410	0.002
Heptaminol-HCl			10.344	0.004	10.396	0.003
			10.413	0.005	10.421	0.011
Tramexamsaeure			10.687	0.005	10.699	0.005
			10.698	0.004	10.705	0.006

Tab. 4.8:

Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung: Übersicht über Ergebnisse

4.2.6 Fazit

Das hier beschriebene Verfahren der Bestimmung von Aciditätskonstanten mit Hilfe der GRAN-Gleichung bringt über eine weiten pK-Bereich gute Ergebnisse und ist in einigen Fällen den anderen Methoden der pK-Bestimmung aus potentiometrischen Titrationskurven überlegen. So konnten beispielsweise auch pK-Werte < 3.5 recht gut bestimmt werden.

Ein weiterer Vorteil ist die offensichtliche Tatsache, daß Fehler in der Konzentration der zu bestimmenden Substanz über einen großen Bereich keinen Einfluß auf das Resultat haben.

Es sind aber einige Voraussetzungen für die Anwendung des Verfahrens zu machen:

1. Die Standardabweichung der Potentialmessung muß sehr klein sein, besonders bei stärkeren Säuren. Potentialschwankungen machen sich nämlich dadurch, daß der pK-Wert aus zwei Meßwerten berechnet wird, im Ergebnis wesentlich stärker bemerkbar als bei den Verfahren, bei denen nur ein Meßwert zur pK-Bestimmung dient. Ganz extreme Abweichungen können zwar später eliminiert werden, das Problem ist aber, daß sehr leicht, besonders bei stärkeren Säuren, negative Aciditätskonstanten auftreten können. Es sollen daher nur pH-Meßgeräte mit sehr hoher Auflösung verwendet werden.

2. Das Verfahren ist sehr rechenintensiv, besonders wenn die Steilheitoptimierung vorgenommen wird. Es können deshalb nur schnelle Rechner zur Anwendung kommen. Der hier zum Ein-

satz gelangte programmierbare Tischrechner HEWLETT-PACKARD 9825A benötigt für eine Auswertung einer Titrationskurve mit 20 Punkten und einer 6-maligen Steilheit - 'Optimierung' ungefähr 20 Minuten.

5 Titrationen in gemischten Lösungsmittelsystemen mit coulometrischer Reagenzerzeugung

Alle bisher vorgestellten Verfahren wurden anhand volumetrischer Titrationen in wäßrigen Lösungen mit potentiometrischer Indikation durch eine kombinierte Glaselektrode diskutiert. Viele schwache Säuren und Basen sind jedoch nicht oder sehr gering wasserlöslich. Von vielen anderen Substanzen stehen nur geringe Mengen für eine pK-Bestimmung zur Verfügung.

Von KALB [45] wurde deshalb das Verfahren der Bestimmung von Aciditätskonstanten durch explizite Auflösung des Basisgleichungssatzes nach K_a speziell für Titrationen mit coulometrischer Reagenzerzeugung umgeformt. Dadurch sollen pK-Werte von Substanzen, die in niedrigerer Konzentration vorliegen, als bei volumetrischen Titrationen üblich ist, bestimmt werden können. Man muß jedoch dabei berücksichtigen, daß pK-Bestimmungen bei niedrigeren Titrandkonzentrationen im allgemeinen nur mit grösserer Unsicherheit möglich sind, wie in Kapitel 3 verdeutlicht wurde.

BINDER [11] zeigte, daß es möglich ist, die Bestimmungsgleichungen für die Titration schwacher Säuren und Basen auch für nichtwäßrige und gemischte Lösungsmittelsysteme anzuwenden. Auf diese Weise wurden von BINDER Aciditäts- und Basizitätskonstanten in Wasser/Propanol(2)- und Wasser/DMSO-Mischungen bestimmt [8].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher zusätzlich versucht werden, die coulometrische Reagenzerzeugung und das Arbeiten in gemischten Lösungsmittelsystemen miteinander zu verbinden.

5.1 Problematik des Arbeitens in gemischten Lösungsmittelsystemen

Mit Wasser reagieren Säuren gemäß Reaktionsgleichung (5.1). Die Lage des Gleichgewichtes wird durch das Massenwirkungsgesetz (5.2) beschrieben. Im thermodynamischen Definitionssystem ist die Aktivität einer reinen Phase gleich 1 zu setzen [16, 74], so daß Gl. (5.2) in (5.3) übergeht.

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+ \qquad (5.1)$$

$$\frac{a_{H_3O} \cdot a_{Ac}}{a_{HAc} \cdot a_{H_2O}} = K_a^m \qquad (5.2)$$

$$\frac{a_{H_3O} \cdot a_{Ac}}{a_{HAc}} = K_a \qquad (5.3)$$

Für die Eigendissoziation des Wassers gelten entsprechend die Gleichungen (5.4 bis 5.6).

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (5.4)$$

$$\frac{a_{H_3O} \cdot a_{OH}}{a_{H_2O}^2} = K_w^m \qquad (5.5)$$

$$a_{H_3O} \cdot a_{OH} = K_w \qquad (5.6)$$

Die Verhältnisse in einem beliebigen amphiprotischen Solvens sind denen in Wasser analog (5.7 bis 5.10) [50].

$$HAc + SH \rightleftharpoons Ac^- + SH_2^+ \qquad (5.7)$$

$$\frac{a_{SH_2} \cdot a_{Ac}}{a_{HAc}} = K_a \qquad (5.8)$$

$$2\ SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^- \qquad (5.9)$$

$$a_{SH_2} \cdot a_S = K_s \qquad (5.10)$$

Geht man jedoch über zu gemischten Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser noch eine organische Komponente enthalten, so ergeben sich kompliziertere Verhältnisse. Man muß dabei zwischen zwei verschiedenen Möglichkeiten unterscheiden.

1. Das Säure-Base-Gleichgewicht wird praktisch nur vom Wasser, aber nicht von der organischen Komponente bestimmt, wie es beispielsweise bei Mischungen von Wasser mit Dioxan der Fall ist. Es gelten zwar die Gleichungen (5.4 und 5.5), die Aktivität ist jedoch, da keine reine Phase vorliegt, nicht mehr 1. Gleiches gilt auch für die Aciditätskonstante (5.1 und 5.2). Man kann nun jeweils Konstanten einführen, die um die Aktivität des Wassers in diesem Lösungsmittelsystem erweitert sind (5.11 und 5.12).

$$K_a^* = K_a^m \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{H_3O} \cdot a_{Ac}}{a_{HAc}} \qquad (5.11)$$

$$K_w^* = K_w^m \cdot a_{H_2O} = a_{H_3O} \cdot a_{OH} \qquad (5.12)$$

Mit diesen Hilfsgrößen läßt sich ein den Titrationen in Wasser völlig analoger Basisgleichungssatz aufstellen. Die komplexe Aciditätskonstante K_a^* kann deshalb nach den gleichen Verfahren bestimmt werden wie die Konstante K_a in Wasser. Die Aktivität des Wassers in einem organischen Solvens kann zwar durch gaschromatographische Messungen ermittelt werden [61], und somit ist auch die reine thermodynamische Konstante K_a^m in diesem Medium zugänglich, aber für die Praxis ist dies meist nicht von sehr großem Interesse.

2. Bei dem organischen Anteil des Lösungsmittelgemisches handelt es sich, ebenso wie Wasser, um ein prototropes Lösungsmittel SH, beispielsweise Ethanol. Die Vorgänge sind dann wesentlich komplexer, da mehrere Gleichgewichte vorliegen (5.13 und 5.14).

$$
\begin{aligned}
2\ H_2O &\rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \\
2\ SH &\rightleftharpoons SH_2^+ + S^- \\
H_2O + SH &\rightleftharpoons H_3O^+ + S^- \\
H_2O + SH &\rightleftharpoons SH_2^+ + OH^-
\end{aligned}
\qquad (5.13)
$$

$$
\begin{aligned}
HAc + H_2O &\rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^- \\
HAc + SH &\rightleftharpoons SH_2^+ + Ac^-
\end{aligned}
\qquad (5.14)
$$

Man kann jedoch sämtliche Autoprotolysevorgänge des Lösungsmittelsystems zusammenfassen (5.15).

$$2\ {}^{*}SH \rightleftharpoons {}^{*}S^{-} + {}^{*}SH_2^{+} \qquad (5.15)$$

Man definiert

$$a_{{}^{*}SH} = 1$$

und gelangt zu einem komplexen Ionenprodukt des Lösungsmittelgemisches (5.16). Genauso erhält man aus (5.17) eine komplexe, d.h. auf das Lösungsmittelsystem bezogene, Aciditätskonstante (5.18).

$$a_{{}^{*}SH_2} \cdot a_{{}^{*}S} = K_s^{*} \qquad (5.16)$$

$$HAc + {}^{*}SH \rightleftharpoons Ac^{-} + {}^{*}SH_2^{+} \qquad (5.17)$$

$$\frac{a_{Ac} \cdot a_{{}^{*}SH_2}}{a_{HAc}} = K_a^{*} \qquad (5.18)$$

Auch hier gelten für alle Rechenverfahren die gleichen Ansätze wie für Titrationen in wäßrigem Medium.

Diese Ansätze sind aber nur gültig, wenn die Dielektrizitätskonstante genügend groß ist. Bei kleineren Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon < 30$) [41] muß nämlich zwischen Ionisation und Dissoziation unterschieden werden, d.h. die Vorgänge der Protolyse müssen durch mehrere thermodynamische Konstanten beschrieben werden.

5.1.1 Die Bestimmung des komplexen Standardpotentials einer Meßkette

Bei Titrationen in solchen Lösungsmittelsystemen ist es nicht mehr möglich, mit kombinierten Glaselektroden zu arbeiten, da durch unkontrollierbare Effekte am Diaphragma nicht meßbare Diffusionspotentiale auftreten können. Die Bezugslösung der Referenzelektrode dem äußeren Meßmedium anzupassen, wie es vorgeschlagen wurde [18,48], verkleinert zwar die unkontrollierbaren Potentiale, bewirkt aber doch noch zu große Meßfehler, so daß als einzige brauchbare Alternative in nichtwäßrigen oder gemischten Lösungen die Meßkette ohne Überführung bleibt.

Eine solche Meßkette zur Messung der Hydroxoniumionenaktivität besteht aus einer Glaselektrode und einem mit Silberchlorid überzogenen Silberstab als Referenzelektrode. In der Meßlösung befindet sich eine genau bekannte Konzentration an Chloridionen, so daß die Potentialdifferenz einer solchen Meßkette durch Gl. (5.19) gegeben ist.

$$\Delta E = E_*^{\ominus} + s \cdot \lg a_{H_3O} + s \cdot \lg a_{Cl} \qquad (5.19)$$

$E_*^{\ominus}$ ist das komplexe Standardpotential dieser Meßkette, in das Anteile der Glaselektrode und der Silber-Silberchlorid-Elektrode eingehen.

Zur Messung von Hydroxoniumionenaktivitäten mit Hilfe einer solchen Meßkette muß dieses komplexe Standardpotential ermittelt werden. Dazu wird eine Reihe von Salzsäurekonzentrationen

in dem betreffenden Lösungsmittelsystem vermessen [64]. Gleichung (5.19) vereinfacht sich dabei nach Einführung des mittleren Aktivitätskoeffizienten zu (5.20).

$$\Delta E = E^{\ominus}_{*} + 2s \cdot \lg [HCl] + 2s \cdot \lg f_{\pm} \qquad (5.20)$$

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A \cdot \sqrt{\mu}}{1 + aB \cdot \sqrt{\mu}} \qquad (5.21)$$

Da sich der Aktivitätskoeffizient nicht so ohne weiteres bestimmen läßt, kann man wegen des Zusammenhangs zwischen dem mittleren Aktivitätskoeffizienten und der Ionenstärke gemäß der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (5.21) $\Delta E - 2s \cdot \log(c)$ als Funktion von $\sqrt{c}$ beschreiben und eine Ausgleichsrechnung über ein Polynom 3. Grades durchführen [66]. Extrapolation gegen $c=0$ ergibt im Ordinatenschnittpunkt das gesuchte Standardpotential der Meßkette, da definitionsgemäß Gl. (5.22) gilt.

$$\lim_{c \to 0} \lg f_{\pm} = 0 \qquad (5.22)$$

Den Fehler in der Bestimmung des Standardpotentials erhält man folgendermaßen:

Das Ausgleichspolynom 3. Grades lautet allgemein

$$y = F(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 \quad . \qquad (5.23)$$

Die Grundlage der Regression bildet die Fehlerquadratsummenmethode. Nach Bilden der partiellen Ableitungen, Nullsetzen und Ordnen ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, dessen Lösung die Polynomkoeffizienten a_0, a_1, a_2, a_3 sind. Der hier inter-

essierende Koeffizient ist a_o, da er direkt das gesuchte Standardpotential darstellt.
Zu dem Fehler in diesem Koeffizienten und damit auch im Standardpotential gelangt man auf folgende Weise:

Die Varianz der Einzelmessung ergibt sich aus

$$\sigma_{y_i}^2 = \frac{S}{n-4} \quad . \tag{5.24}$$

Multipliziert man diese Größe mit der Summe der quadrierten Kehrwerte der Funktionsableitung nach dem interessierenden Parameter [22],

$$\Sigma \left(\frac{1}{\frac{\partial y}{\partial a_i}} \right)^2$$

dann resultiert der gesuchte Fehler (5.26).

$$\sigma_{a_o}^2 = \sigma_y^2 \cdot \Sigma \left(\frac{\partial a_o}{\partial y} \right)^2 = \sigma_y^2 \cdot \Sigma (1)^2 \tag{5.25}$$

$$\sigma_{a_o} = \sqrt{\frac{S}{n-4} \cdot n} \tag{5.26}$$

Abbildung 5.1 und Tabelle 5.1 zeigen ein Beispiel einer solchen Bestimmung des Standardpotentials. Die dabei ermittelte Standardabweichung von 0.5 mV in $E_*^{\ominus}$ stellt ungefähr das Optimum dar, das bei dieser Methode erzielt werden kann.

Bestimmung des STANDARDPOTENTIALS
einer Messkette ohne Ueberfuehrung

40 % Propanol(2)

c	SQR(c)	Pot.	Y	Yausgegl.	Abw.
0.1000	0.3162	306.0	424.3	424.1	0.2
0.0800	0.2828	294.8	424.6	425.0	-0.4
0.0500	0.2236	273.1	427.0	426.9	0.2
0.0250	0.1581	240.5	430.1	429.9	0.1
0.0100	0.1000	197.0	433.6	433.7	-0.1
0.0050	0.0707	163.9	436.2	436.1	0.0
0.0010	0.0316	84.5	439.5	439.8	-0.4
0.0005	0.0224	50.6	441.2	440.8	0.4

extrapolierter Wert fuer das Standardpotential 443.36 mV
Standardabweichung 0.49 mV

Tab. 5.1:

Bestimmung des Standardpotentials einer Meßkette ohne Überführung (Ion Activity Meter E 580).

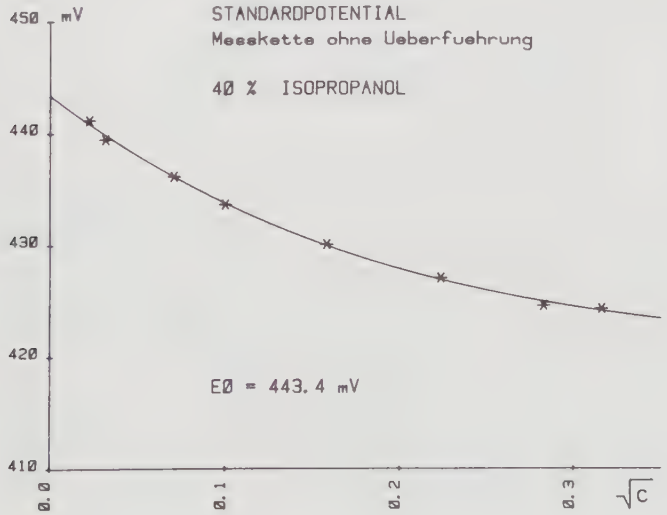

Abb. 5.1:

Bestimmung des Standardpotentials einer Meßkette ohne Überführung (Ion Activity Meter E 580).

5.1.2 Die Bestimmung des komplexen Ionenproduktes eines gemischten Lösungsmittelsystems

Zur Ermittlung der Eigendissoziation des Wassers geht man üblicherweise von der Meßkette ohne Überführung aus, deren Potentialdifferenz durch Gleichung (5.19) beschrieben wird. Es wird analog der Bestimmung des Standardpotentials eine Meßreihe im alkalischen Bereich durchgeführt. Die Lösungen enthalten eine bekannte Menge an Chlorid. Durch Umformen und Ersetzen der Aktivitäten durch Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten gelangt man zu Gleichung (5.27), die auf der linken Seite nur Meßgrößen und das bereits bekannte Standardpotential enthält, auf der rechten Seite das gesuchte Ionenprodukt und die Aktivitätskoeffizienten.

$$\frac{\Delta E - E^{\ominus}}{s} - \lg \frac{[Cl^-]}{[OH^-]} = \lg K_w^{\ominus} + \lg \frac{f_{Cl}}{f_{OH}} \qquad (5.27)$$

Trägt man die linke Seite der Gleichung gegen die Ionenstärke auf, so ergibt sich eine Funktion, die als Gerade approximiert werden kann und deren Extrapolation für $\mu=0$, also den Ordinatenschnittpunkt, das gesuchte Ionenprodukt ergibt. Abb. 5.2 und Tab. 5.2 zeigen ein typisches Beispiel.
Die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens liegt allerdings nur bei etwa 0.05 pK-Einheiten.

Bestimmung der EIGENDISSOZIATION 40 % Propanol(2)				
c	Pot.	Y	Yausgegl.	Abw.
0.1000	-425.8	14.692	14.692	0.001
0.0800	-426.0	14.696	14.695	0.000
0.0500	-426.2	14.699	14.701	-0.002
0.0200	-426.6	14.706	14.707	-0.001
0.0100	-426.9	14.711	14.709	0.002
0.0050	-427.0	14.713	14.710	0.003
0.0010	-426.7	14.708	14.711	-0.003
extrapolierter Wert fuer das Ionenprodukt pKw 14.711 Kw 1.94536E-15				

Tab. 5.2:

Bestimmung des komplexen Ionenproduktes eines Gemisches von Propanol(2) und Wasser (Ion Activity Meter E 580).

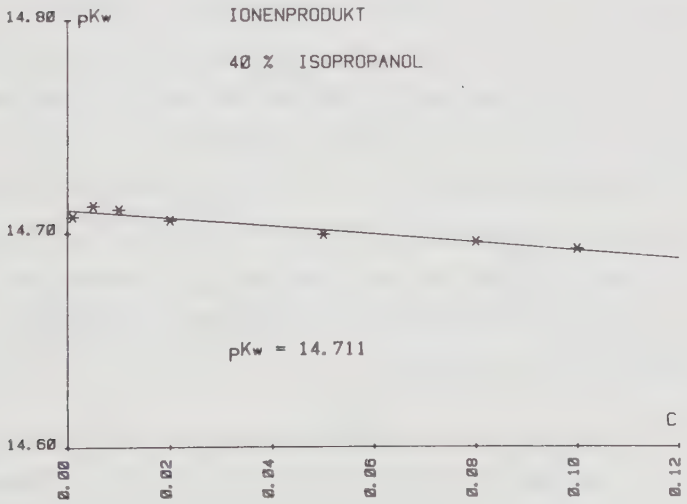

Abb. 5.2:

Bestimmung des komplexen Ionenproduktes eines Gemisches von Propanol(2) und Wasser (Ion Activity Meter E 580).

5.2 Die coulometrische Titration

Coulometrische Titrationen, bei denen anstelle der Zudosierung einer Maßlösung das notwendige Reagenz durch Elektrolyse aus einem Zwischenelektrolyten erzeugt wird, wurden 1938 von SZEBELLEDY [70] zum ersten Mal beschrieben. Sie zeichnen sich gegenüber volumetrischen Titrationen durch mehrere Vorteile aus: Strom und Zeit sind heute genauer zu messen als Volumina, es können sehr niedrige Substanzmengen bestimmt werden, und es können Reagenzien erzeugt werden, die als Maßlösung kaum einsetzbar wären, z.B. Cu^{+}, Ag^{2+}, Sn^{2+}, Ti^{3+} [1].

KALB [45] zeigte, daß es möglich ist, die heute in der Volumetrie üblichen rechnerischen Auswerteverfahren für Titrationskurven auch auf coulometrische Titrationen anzuwenden, die potentiometrisch indiziert werden. Voraussetzung dafür ist jedoch die Digitalisierung der Titrationskurve. Das bedeutet, daß die Reagenzerzeugung in diskreten Schritten erfolgt und das Potential in den Pausen gemessen wird, wenn kein Elektrolysestrom fließt. Das hat auch den Vorteil, daß die Potentialeinstellung an der Meßkette unbeeinflußt von eventuell während der Reagenzerzeugung auftretenden elektrischen Feldern erfolgen kann.

Solchen Titrationen kann natürlich nur das Arbeiten mit konstanter Stromstärke bei unkontrolliertem Potential zugrunde liegen. Der Elektrolysestrom liegt jeweils bestimmte Zeiteinheiten lang an den Generatorelektroden an, so daß die Titrationskurve in definierten Schritten des Produktes Stromstärke

mal Zeit vorliegt. Diese Inkremente $I \cdot \Delta t$ der coulometrischen Titration entsprechen den Volumeninkrementen ΔV_R bei einer digitalen volumetrischen Titration.

Ein solches digitales Titrationssystem wurde bei den Arbeiten von KALB zum ersten Mal vorgestellt. Bei den im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten coulometrischen Titrationen wurde das gleiche System verwendet, weswegen für Einzelheiten auf die Dissertation von KALB [45] verwiesen wird.

Für die Erzeugung von Hydroxidionen zur Titration von Säuren eignen sich mehrere Zwischenelektrolyte [19,20,24,52]. Zur Bestimmung von Aciditätskonstanten ist aber wohl nur der Kaliumhalogenidelektrolyt geeignet [31,45], da er noch in der für coulometrische Titrationen recht niedrigen Konzentration von 0.05 mol/l mit 100 % Stromausbeute zu verwenden ist. Dies ist vorteilhaft, da dann die Gesetze für schwache Elektrolyte, beispielsweise die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, noch ihre volle Gültigkeit besitzen [32] . Weitere Vorteile bestehen darin, daß bei Verwendung einer Silberanode keine Trennung des Kathoden- und des Anodenraumes nötig ist und daß bei Potentialmessung mit einer Meßkette ohne Überführung das Halogenid gleichzeitig das potentialbestimmende Ion für die Bezugselektrode darstellen kann.

5.2.1 Die coulometrische Titration einer starken Säure

Wie bereits gezeigt wurde, haben für Titrationen in gemischten oder nichtwäßrigen Lösungsmittelsystemen, sofern die Dielektrizitätskonstante nicht zu niedrig ist, die Gleichungen, die einer acidimetrischen Titration zugrunde liegen, genau so Gültigkeit wie in wäßriger Lösung, wenn man die komplexen Größen K_a^* und K_w^* einführt.

Für Titrationen von starken Säuren gilt daher:

$$a_{H_3O}\, a_{OH} = K_w^* \tag{5.28}$$

$$[H_3O^+] + c_T = [OH^-] + c_B \tag{5.29}$$

$$\Delta E = E_s^* + 2\sigma \cdot \lg f_\pm + \sigma \cdot \lg ([H_3O^+] + K_N[Na^+]) + \sigma \cdot \lg c_X \tag{5.30}$$

Die Ansätze für die Coulometrie unterscheiden sich nur in der Berechnung von C_T und C_B sowie in der Gleichung für die Ionenstärke, die zur Bestimmung des mittleren Aktivitätskoeffizienten benötigt wird.

In der Volumetrie gilt

$$c_T = \frac{c_R \cdot V_R}{V_A + V_R} \tag{5.31}$$

$$c_B = \frac{c_A \cdot V_A}{V_A + V_R} \tag{5.32}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{a_{H_3O}}{f_\pm} + \frac{K_w^*}{a_{H_3O} \cdot f_\pm} + c_B + c_T + 2c_X \right) \tag{5.33}$$

In der Coulometrie gilt

$$c_T = \frac{Q_i}{V_A \cdot F} \tag{5.34}$$

$$c_B = c_A = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_A} = \frac{Q_E}{V_A \cdot F} \tag{5.35}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{a_{H_3O}}{f_\pm} + \frac{K_w^*}{a_{H_3O} \cdot f_\pm} + c_B - c_T + 2c_X \right) . \tag{5.36}$$

5.2.2 Weitere Bestimmungsmethode des komplexen Ionenproduktes

Eine weitere Bestimmungsmethode der Eigendissoziation des Wassers ist sehr einfach möglich aus der Titrationskurve einer starken Säure.

Gleichung (5.28) kann nach $[OH^-]$ aufgelöst werden (5.37). Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in Gl. (5.29) und Umformen erhält man eine Bestimmungsgleichung für K_w^* (5.38). Die Hydroxoniumionenaktivität berechnet sich zu (5.39).

$$[OH^-] = \frac{K_w^*}{a_{H_3O} \cdot f_\pm} \tag{5.37}$$

$$K_w^* = a_{H_3O}^2 + a_{H_3O} \cdot f_\pm \, (c_T - c_B) \tag{5.38}$$

$$a_{H_3O} = 10^{\frac{(\Delta E - E_*^*)}{S} - \lg(c_X \cdot f_\pm)} \tag{5.39}$$

Sowohl in (5.38) als auch in (5.39) tritt der mittlere Aktivitätskoeffizient auf, zu dessen Berechnung nach der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung aber wiederum K_w^* und a_{H_3O} bekannt sein müssen. Es muß also ein iteratives Rechenverfahren angewendet werden. Hierbei wird in erster Näherung $f_\pm = 1$ gesetzt und damit a_{H_3O} und K_w^* berechnet. Aus diesen Werten kann eine bessere Näherung für den Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Dieser Verfahrensmodus wird so lange fortgesetzt, bis der Aktivitätskoeffizient sich nur noch in der fünften Nachkommastelle ändert. Auf diese Weise kann aus jedem Punkt des zweiten Titrationsastes einer starken Säure das Ionenprodukt bestimmt werden.
Bei coulometrischen Titrationen, bei denen sich aufgrund der relativ hohen Ionenstärke und des Fehlens der Volumenänderung der Aktivitätskoeffizient kaum ändert, gehen diese Iterationen sehr schnell, da nur einmal von einem Näherungswert von 1 für $f_\pm$ ausgegangen werden muß, bei allen anderen Punkten aber der jeweils vorher berechnete Aktivitätskoeffizient als schon sehr gute Näherung dient.

Coulometrische Titrationen scheinen bei diesem Verfahren von Vorteil zu sein, da bei der Verwendung eines KCl - Elektrolyten der Alkalifehler, der sonst bei dieser Rechnung berücksichtigt werden müßte, keine Rolle spielt.

Tabelle 5.3 zeigt einen beispielhaften Ausdruck einer Berechnung von K_w^* aus einer Titration von Perchlorsäure. Es fällt auf, daß ein charakteristisches Ansteigen der berechneten K_w^*-Werte im Lauf der Titrationskurve erfolgt. Dies trat bei

allen durchgeführten Titrationen auf, rührt aber nicht von einem Fehler in der Konzentration her, die nur sehr geringen Einfluß auf die Berechnung hat, sondern ist vermutlich auf eine Elektrodendrift während der Titration zurückzuführen, was an anderer Stelle noch diskutiert werden soll.

Trotzdem läßt sich das Ionenprodukt in nichtwäßrigen oder gemischten Lösungsmittelsystemen in guter Näherung nach dieser Methode bestimmen. Das Standardpotential der Meßkette muß zwar vorher ermittelt werden, man umgeht aber durch eine einfache Titration einer starken Säure die in Abschnitt 5.1.2 geschilderte zeitraubende Bestimmungsmethode, die zudem relativ große Lösungsmittelmengen benötigt.

Bestimmung des Ionenproduktes

280977 - 2 Perchlors. 40% i-Propanol (m)

```
C0  =     2.00220E-02
V0  =           1.000
CXel =    5.05400E-02
V0el =         30.000


-----------
Vortitration       2.0E-02  ueq
                   Takt :   8 sec
                   i    =   1.92974  mA
                   i*t =   15.43792  mAs

QE   69.7891 mAs  (Keller-Richter)

-----------
Haupttitration     5.0E-02  ueq
                   Takt :  16 sec
                   i    =   4.82435  mA
                   i*t =   77.18960  mAs

Ueberschuss          38.2764 mAs

Aequival.          1931.8627 mAs  (berechnet aus C0)
                   1956.9372 mAs  (Keller-Richter)

C0 neu berechnet      0.0202819
---------

Wertezahl   52    VE nach Punkt 25

                E0          443.400
                St           59.160
                C0        0.02028187
```

i	Qi	Pot.	aH3O	f	Kw	pKw
36	2739.9	-288.6	1.0486E-11	0.8260	2.2673E-15	14.644
37	2817.1	-291.1	9.5133E-12	0.8260	2.2599E-15	14.646
38	2894.3	-293.4	8.6987E-12	0.8260	2.2518E-15	14.647
39	2971.5	-295.6	7.9848E-12	0.8260	2.2372E-15	14.650
40	3048.7	-297.5	7.4156E-12	0.8260	2.2358E-15	14.651
41	3125.9	-299.3	6.9138E-12	0.8260	2.2319E-15	14.651
42	3203.0	-301.1	6.4460E-12	0.8260	2.2183E-15	14.654
43	3280.2	-302.6	6.0804E-12	0.8261	2.2221E-15	14.653
44	3357.4	-304.1	5.7356E-12	0.8261	2.2184E-15	14.654
45	3434.6	-305.5	5.4314E-12	0.8261	2.2165E-15	14.654
46	3511.8	-306.9	5.1433E-12	0.8261	2.2086E-15	14.656
47	3589.0	-308.3	4.8706E-12	0.8261	2.1953E-15	14.659
48	3666.2	-309.5	4.6483E-12	0.8261	2.1942E-15	14.659
49	3743.4	-310.6	4.4535E-12	0.8261	2.1972E-15	14.658
50	3820.6	-311.7	4.2668E-12	0.8261	2.1961E-15	14.658
51	3897.8	-312.8	4.0880E-12	0.8261	2.1912E-15	14.659

Tab. 5.3:

Bestimmung des komplexen Ionenproduktes aus dem zweiten Ast einer Titrationskurve von Perchlorsäure in 40 % Propanol(2)

5.3 Die Multiparameterausgleichsrechnung

Die Bestimmung von mehreren Parametern einer Funktion, die nichtlinear miteinander verknüpft sind, ist möglich mit Hilfe der nichtlinearen Regression. Dieses Verfahren ist in zahlchen Büchern und Veröffentlichungen beschrieben und auch auf viele chemische Analysenmethoden angewendet worden [15,21,73].

WALDMEIER und RELLSTAB wendeten das Verfahren auf Titrationskurven an, ohne aber auf Einzelheiten einzugehen [72]. CHRISTIANSEN beschrieb die nichtlineare Regression bei der Auswertung von Titrationen in wasserfreiem Eisessig [21]. Von PARZEFALL wurden acidimetrische Titrationen von starken und schwachen Säuren in wäßrigem Medium und Fällungstitrationen in Wasser und Wasser/Lösungsmittel-Mischungen ausgewertet. In dieser Arbeit wird ausführlich das praktische Vorgehen bei der Multiparameterausgleichsrechnung geschildert, und es werden die exakten partiellen Ableitungen nach den einzelnen Parametern für die genannten Titrationstypen angegeben [59].

In Anlehnung an das von PARZEFALL beschriebene Verfahren der Auswertung von Titrationskurven mit Hilfe der nichtlinearen Regression wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht, wie weit es möglich ist, acidimetrische Titrationen in Lösungsmittelsystemen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln mit coulometrischer Reagenzerzeugung über eine Multiparameterausgleichsrechnung auszuwerten. Besondere Berücksichtigung sollte dabei der Möglichkeit der Bestimmung von Aciditätskonstanten eingeräumt werden.

5.3.1 Die nichtlineare Regression bei der Auswertung von Titrationen

Das Prinzip der nichtlinearen Regression soll hier kurz am Beispiel der Titration einer schwachen Säure erläutert werden.

Für Titrationen von schwachen ungeladenen Säuren in Lösungsmittelsystemen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln mit einer Meßkette ohne Überführung gelten folgende Bestimmungsgleichungen:

$$a_{H_3O} \cdot a_{OH} = K_w^* \tag{5.28}$$

$$\frac{a_{Ac} \cdot a_{H_3O}}{a_{HAc}} = K_a^* \tag{5.40}$$

$$[H_3O^+] + c_T = [OH^-] + [Ac^-] \tag{5.41}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = c_B \tag{5.42}$$

$$\Delta E = E_*^\ominus + 2\sigma \cdot \lg f_\pm + \sigma \cdot \lg ([H_3O^+] + K_N [Na^+]) + \sigma \cdot \lg c_X \tag{5.30}$$

Die Titrationskurve einer schwachen Säure läßt sich also beschreiben als Funktion der unabhängigen Variablen $Q_i = I \cdot t$ und der Parameter Standardpotential, Steilheit und Alkalifehler der Meßkette, Konzentration des für die Bezugselektrode potentialbestimmenden Ions, Aktivitätskoeffizient und Hydroxoniumionenaktivität, die beide wiederum abhängig sind von der Konzentration und der Aciditätskonstante der schwachen Säure und dem Ionenprodukt des Lösungsmittels. Der Aktivitätskoeffizient ist zusätzlich noch von der Elektrolytkonzentration abhängig (5.43).

$$\Delta E_i = F\left[Q_i; E_*^\ominus, \sigma, K_N, c_X, f_\pm(c_0, K_a^*, K_w^*, c_X), a_{H_3O}(c_0, K_a^*, K_w^*)\right] \tag{5.43}$$

Ziel der Ausgleichsrechnung ist es, diese unbekannten Parameter so zu bestimmen, daß die Fehlerquadratsumme S minimal wird (5.44).

$$S = \sum_{i=1}^{n} (\Delta E_{i_{gem}} - \Delta E_{i_{ber}})^2 = \text{MINIMUM} \qquad (5.44)$$

Wenn man davon ausgeht, daß die Elektrolytkonzentration, die bei den hier durchgeführten Titrationen dem potentialbestimmenden Ion der Bezugselektrode entspricht, als Kaliumchlorid sehr genau vorgegeben werden kann, und daß sich der mittlere Aktivitätskoeffizient über die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung aus den anderen Parametern berechnen läßt, bleiben noch sechs Größen, die es zu bestimmen gilt. Die NIKOLSKII-Konstante [57] K_N kann vernachlässigt werden, da bei den hier durchgeführten Titrationen Kaliumchlorid verwendet wird. Die Kaliumionenaustauschkonstante der Glaselektrode ist etwa um den Faktor 100 geringer als die für Natriumionen, die für gute pH-Glaselektroden 10^{-12} bis 10^{-11} beträgt [4].

Somit hat sich das Ausgleichsproblem auf 5 Parameter reduziert (5.45). Ob es allerdings zweckmäßig ist, einen Ausgleich nach allen fünf Parametern durchzuführen, soll später diskutiert werden.

$$\Delta E_{i_{ber}} = F(E^*_*, \sigma, c_0, K^*_w, K^*_a) \qquad (5.45)$$

Wie bei allen Minimierungsproblemen werden die partiellen Ableitungen der Fehlerquadratsummenfunktion (5.44) nach den einzelnen Parametern gebildet und nullgesetzt (5.46 bis 5.50).

$$\frac{\partial S}{\partial E_*^\Theta} = 0 \longrightarrow \Sigma \left([\Delta E_{i\,gem} - \Delta E_{i\,ber}] \cdot \frac{\partial \Delta E}{\partial E_*^\Theta} \right) = 0 \qquad (5.46)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \sigma} = 0 \longrightarrow \Sigma \left([\Delta E_{i\,gem} - \Delta E_{i\,ber}] \cdot \frac{\partial \Delta E}{\partial \sigma} \right) = 0 \qquad (5.47)$$

$$\frac{\partial S}{\partial c_0} = 0 \longrightarrow \Sigma \left([\Delta E_{i\,gem} - \Delta E_{i\,ber}] \cdot \frac{\partial \Delta E}{\partial c_0} \right) = 0 \qquad (5.48)$$

$$\frac{\partial S}{\partial K_w^*} = 0 \longrightarrow \Sigma \left([\Delta E_{i\,gem} - \Delta E_{i\,ber}] \cdot \frac{\partial \Delta E}{\partial K_w^*} \right) = 0 \qquad (5.49)$$

$$\frac{\partial S}{\partial K_a^*} = 0 \longrightarrow \Sigma \left([\Delta E_{i\,gem} - \Delta E_{i\,ber}] \cdot \frac{\partial \Delta E}{\partial K_a^*} \right) = 0 \qquad (5.50)$$

Da die Parameter der Ausgleichsfunktion nichtlinear verknüpft sind, läßt sich das Auswerteproblem nicht explizit als lineares Gleichungssystem lösen. Dies gelingt jedoch, wenn man die Ansatzfunktion mittels der TAYLOR-Reihenentwicklung unter Vernachlässigung der höheren Glieder linearisiert (5.51).

$$F(E_*^\Theta, \sigma, c_0, K_w^*, K_a^*)_{ber} = F(E_*^\Theta, \sigma, c_0, K_w^*, K_a^*)_{nah} + \delta E_*^\Theta \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^\Theta} + \delta\sigma \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} + \delta c_0 \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_0} + \delta K_w^* \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} + \delta K_a^* \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} \qquad (5.51)$$

Dies bedeutet praktisch, daß man nicht mehr die Parameter selbst, sondern, ausgehend von Näherungswerten, nun die Verbesserungen δE_*^Θ, $\delta\sigma$ ... bestimmt (5.52).

$$\Delta E_i = F(E_*^\Theta + \delta E_*^\Theta, \sigma + \delta\sigma, c_0 + \delta c_0, K_w^* + \delta K_w^*, K_a^* + \delta K_a^*) \qquad (5.52)$$

Durch Einsetzen von (5.52) in die partiellen Ableitungen der Fehlerquadratsumme, Ausmultiplizieren und Ordnen resultieren die Gleichungen (5.53).

$$\delta E_*^* \sum \left(\frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*}\right)^2 + \delta\sigma \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} + \delta c_o \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} + \delta K_w^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} + \delta K_a^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} = \sum \left([\Delta E_i - \Delta E_{i_{nah}}] \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} \right)$$

$$\delta E_*^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} + \delta\sigma \sum \left(\frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma}\right)^2 + \delta c_o \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} + \delta K_w^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} + \delta K_a^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} = \sum \left([\Delta E_i - \Delta E_{i_{nah}}] \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} \right)$$

$$\delta E_*^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} + \delta\sigma \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} + \delta c_o \sum \left(\frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o}\right)^2 + \delta K_w^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} + \delta K_a^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} = \sum \left([\Delta E_i - \Delta E_{i_{nah}}] \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} \right)$$

$$\delta E_*^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} + \delta\sigma \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} + \delta c_o \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} + \delta K_w^* \sum \left(\frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*}\right)^2 + \delta K_a^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} = \sum \left([\Delta E_i - \Delta E_{i_{nah}}] \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} \right)$$

$$\delta E_*^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} + \delta\sigma \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} + \delta c_o \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} + \delta K_w^* \sum \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} \cdot \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} + \delta K_a^* \sum \left(\frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*}\right)^2 = \sum \left([\Delta E_i - \Delta E_{i_{nah}}] \frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} \right)$$

(5.53)

In Matrixschreibweise lautet dieses lineare Gleichungssystem

$$\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{d} = \mathfrak{c} \,. \tag{5.54}$$

$\mathfrak{A}$ ist die Koeffizientenmatrix,

$\mathfrak{d}$ ist der Ergebnisvektor mit den Parameterkorrekturen,

$\mathfrak{c}$ ist der Vektor der rechten Seiten.

Die Lösung des linearen Gleichungssystems, die Parameterverbesserungen, ergibt sich aus der Inversen der Koeffizientenmatrix, multipliziert mit dem Vektor der rechten Seiten (5.55).

$$\mathfrak{d} = \mathfrak{A}^{-1} \cdot \mathfrak{c} \tag{5.55}$$

Der Lösungsvektor, der die wahrscheinlichsten Werte für die Parameterkorrekturen enthält, wird zu dem Vektor mit den Näherungswerten der Parameter addiert (5.56), so daß bessere Werte für die Parameter erhalten werden.

$$\mathfrak{p} = \mathfrak{p} + \mathfrak{d} \tag{5.56}$$

$$\begin{vmatrix} E_*^e \\ \sigma \\ c_o \\ K_w^* \\ K_a^* \end{vmatrix}_{it} = \begin{vmatrix} E_*^e \\ \sigma \\ c_o \\ K_w^* \\ K_a^* \end{vmatrix}_{it-1} + \begin{vmatrix} \delta E_*^e \\ \delta\sigma \\ \delta c_o \\ \delta K_w^* \\ \delta K_a^* \end{vmatrix} \tag{5.56a}$$

Dies wird iterativ so lange durchgeführt, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht ist, z.B.

$$\left| S_{it} - S_{it-1} \right| < 10^{-5} \cdot S_{it} \,. \tag{5.57}$$

Es wurde auch versucht, andere Verfahren als die Rechnung über die inverse Koeffizientenmatrix zur Lösung des linearen Gleichungssystems einzusetzen. So wurde beispielsweise, da es sich um eine symmetrische Matrix handelt, das Verfahren von CHOLESKY herangezogen, das sich besonders günstig in bezug auf die Numerik verhält [13,53]. Bei den Systemen, die nach beiden Verfahren gelöst wurden, konnten aber keine signifikanten Unterschiede in den Ergebnissen festgestellt werden.

Es schien aber günstiger zu sein, die Methode der Matrizeninversion mit anschließender Matrizenmultiplikation zu benutzen, da beide Operationen an dem bei dieser Arbeit größtenteils verwendeten programmierbaren Tischrechner sehr einfache Befehle darstellen, die fest verdrahtet sind und somit sehr schnell durchgeführt werden. Die Matrizeninversion hat darüberhinaus auch den Vorteil, daß damit schon Rechengrößen bekannt sind, mit denen sich sehr leicht die Fehler in den einzelnen Parametern abschätzen lassen [22]:

Multipliziert man jedes Element der invertierten Matrix mit der Varianz der Potentialmessung, die sich zu (5.59) ergibt, wobei n die Zahl der Meßwerte, p die Zahl der Parameter darstellt, erhält man die sogenannte Varianz-Kovarianz-Matrix (5.58). Führt man dies nach dem letzten Iterationszyklus durch, enthalten die Hauptdiagonalelemente die Varianzen der einzelnen Parameter. Die Unsicherheiten in den einzelnen Grössen ergeben sich also zu (5.60), wobei d_{ii} die Hauptdiagonalelemente der Matrix $\mathfrak{D}$ bedeuten.

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{U}^{-1} \cdot \sigma_{\Delta E}^2 \tag{5.58}$$

$$\sigma_{\Delta E}^2 = \frac{S}{n-p} \tag{5.59}$$

$$\sigma_{p_i} = \sqrt{d_{ii}} \tag{5.60}$$

Die für die Ausgleichsrechnung benötigten partiellen Ableitungen der Funktion (5.30) nach den Parametern lauten unter Berücksichtigung von (5.61):

$$X = [H_3O^+] \left(f_\pm^2 (3[H_3O^+] + 2c_T) + 2K_a^* \right) + K_a^* (c_T - c_B) - K_w^* \tag{5.61}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial E_*^\circledast} = 1 \tag{5.62}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} = \lg ([H_3O^+] \cdot f_\pm) + \lg ([Cl^-] \cdot f_\pm) \tag{5.63}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_0} = \frac{\sigma \cdot V_0 \cdot K_a^*}{\ln 10 \cdot V_A \cdot X} \tag{5.64}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_w^*} = \frac{\sigma \cdot \left(\frac{K_a^*}{f_\pm^2} + [H_3O^+] \right)}{\ln 10 \cdot [H_3O^+] \cdot X} \tag{5.65}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial K_a^*} = \frac{\sigma \cdot \left(\frac{K_w^*}{f_\pm^2} - [H_3O^+]^2 - [H_3O^+] (c_T - c_B) \right)}{\ln 10 \cdot [H_3O^+] \cdot X} \tag{5.66}$$

Die Hydroxoniumionenkonzentration $[H_3O^+]$ läßt sich als Nullstelle des Polynoms 3. Grades berechnen, das sich ergibt, wenn der der Titrationskurve zugrunde liegende Basisgleichungssatz (5.28 und 5.40 bis 5.42) nach $[H_3O^+]$ aufgelöst wird (5.67) [28].

$$[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2\left(c_T + \frac{K_a^*}{f_\pm^2}\right) + [H_3O^+]\left(\frac{K_a^*}{f_\pm}(c_T - c_B) - \frac{K_w^*}{f_\pm^2}\right) - \frac{K_a^* K_w^*}{f_\pm^4} = 0 \qquad (5.67)$$

Gleichzeitig wird mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (5.21) der mittlere Aktivitätskoeffizient iterativ eingerechnet.

5.3.1.1 Ausgangswerte

Für das iterative Ausgleichsverfahren der nichtlinearen Regression sind zu Beginn möglichst gute Näherungen als Ausgangswerte für die zu bestimmenden Parameter erforderlich. Ein Anfangswert für das Standardpotential könnte aus einem beliebigen Punkt des ersten Astes der Titrationskurve zu (5.68) erhalten werden.

$$E^{\ominus *}_{nah} = \Delta E - \sigma \cdot \left(\lg([H_3O^+] \cdot f_\pm) + \lg(c_X \cdot f_\pm)\right) \qquad (5.68)$$

Zur Berechnung der Hydroxoniumionenkonzentration ist allerdings die Aciditätskonstante erforderlich. Diese wiederum kann näherungsweise aus dem Potential am Halbäquivalenzpunkt bestimmt werden (5.69).

$$K^*_{a_{nah}} = 10^{\left(\frac{\Delta E_{VE/2} - E^{\ominus *}}{\sigma} - \lg c_X\right)} \qquad (5.69)$$

Dazu müßte aber wieder $E^{\ominus}_*$ einigermaßen genau bekannt sein. Die Steilheit kann mit 59.16 mV/pH vorbesetzt werden.

Zur Ermittlung eines Startwertes für die Konzentration der

schwachen Säure wird der Endpunkt durch irgendein Näherungsverfahren über die größten Potentialdifferenzen der Titrationskurve, beispielsweise nach KELLER-RICHTER [46] oder FORTUIN-WOLF [34,75] , bestimmt. Bei zu schwachen Säuren versagen die Verfahren allerdings, der Näherungswert für die Konzentration wird dann aus der Einwaage berechnet.

Schwierigkeiten bereitet es, eine Näherung für das Ionenprodukt anzugeben. Man kann nur davon ausgehen, daß K_w^* für gemischte Lösungsmittelsysteme in jedem Falle kleiner ist als 10^{-14}, dem Wert für die Eigendissoziationskonstante des reinen Wassers bei 25 °C. Einen recht genauen Wert könnte man aus dem zweiten Ast der Titrationskurve erhalten, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben wurde. Dazu müßte aber wiederum E_*^o wenigstens näherungsweise bekannt sein.

5.3.1.2 Wichtung

Die einzelnen Abschnitte der Titrationskurve sind mit verschiedenen Fehlern behaftet. So ist die Potentialmessung in der Nähe des Äquivalenzpunktes und am Beginn der Titration sicher weniger genau als in den übrigen Bereichen. Es empfiehlt sich daher nicht, sämtliche Punkte der Titrationskurve gleichmäßig in die Ausgleichsrechnung einzubeziehen. Man kann nun einerseits sämtliche Meßwerte berücksichtigen und gemäß der Größe ihrer Unsicherheit mit verschiedenen Wichtungen bele-

gen [22,73]. Man kann aber auch die mit den größten Fehlern behafteten Potentialdifferenzen ausschließen und die verbleibenden gleichgewichtig behandeln [59].

5.3.2 Die nichtlineare Regression bei der Titration einer starken Säure

Bei der Durchführung von Multiparameterausgleichsrechnungen ist es günstig, ein Problem auf möglichst wenige Parameter zu reduzieren. Die Stabilität des Verfahrens ist dann eher gewährleistet, und die Varianzen der einzelnen Parameter werden im allgemeinen geringer.

Es schien deshalb zunächst einfach aus diesem Grunde zweckmäßig zu sein, die Elektrodenparameter und das Ionenprodukt vorher zu bestimmen, so daß sich dann die Ausgleichsrechnung für schwache Säuren auf die hauptsächlich interessierende Aciditätskonstante K_a^* und die Konzentration C_o beschränkt. Dies hat sich nachträglich als Notwendigkeit erwiesen, worauf noch eingegangen werden soll.

5.3.2.1 Bestimmung des Standardpotentials und des Ionenproduktes

Um das komplexe Standardpotential und das Ionenprodukt zu bestimmen, wurden mit der betreffenden Meßkette in dem jeweiligen Lösungsmittelsystem mehrere Titrationen einer starken Säure durchgeführt. Dazu eignete sich am besten Perchlorsäure, die in den verwendeten Medien praktisch vollständig dissoziiert ist. Aus diesen Titrationen wurden durch Multiparameterausgleichsrechnung $E^{\ominus}_{*}$ und K^{*}_{w} bestimmt.

Für die Titration einer starken Säure gelten die Gleichungen (5.28) bis (5.30), der Funktionsansatz unterscheidet sich von dem einer schwachen Säure (5.43) durch das Fehlen von K^{*}_{a} .

$$\Delta E_i = F\left[Q_i; E^{\ominus}_{*}, \sigma, K_N, c_X, f_{\pm}(c_o, K^{*}_{w}, c_X), a_{H_3O}(c_o, K^{*}_{w})\right] \tag{5.70}$$

Die benötigten partiellen Ableitungen lauten

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial E^{\ominus}_{*}} = 1 \tag{5.71}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial \sigma} = \lg([H_3O^{+}] \cdot f_{\pm}) + \lg([Cl^{-}] \cdot f_{\pm}) \tag{5.72}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial c_o} = \frac{\sigma \cdot V_o}{\ln 10 \cdot V_A \cdot (2[H_3O^{+}] + c_T - c_B)} \tag{5.73}$$

$$\frac{\partial \Delta E_i}{\partial K^{*}_{w}} = \frac{\sigma}{\ln 10 \cdot [H_3O^{+}] \cdot f_{\pm}^{2} (2[H_3O^{+}] + c_T - c_B)} \quad , \tag{5.74}$$

wobei die Ableitungen nach $E^{\ominus}_{*}$ und Steilheit mit denen für schwache Säuren identisch sind.

Die Hydroxoniumionenkonzentration erhält man hier als (positive) Lösung der quadratischen Gleichung (5.75) [27].

$$[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]\,(c_T - c_B) - \frac{K_w^*}{f_\pm} = 0 \qquad (5.75)$$

Bei der Auswertung der Titration einer starken Säure können, anders als bei schwachen Säuren, wesentlich einfacher gute Startwerte für Standardpotential und Ionenprodukt gefunden werden.

Wie in Abschnitt 5.3.1.1 ausgeführt wurde, findet man eine Näherung für $E_*^\ominus$ aus einem beliebigen Punkt des ersten Titrationsastes, in dem die Größe von K_W^* nur geringen Einfluß hat, gemäß Gl. (5.68). Einen Anfangswert für K_W^* erhält man, wie bereits beschrieben, aus dem zweiten Ast.

Die Steilheit einer Meßkette ohne Überführung soll, im Gegensatz zu einer Einstabmeßkette, praktisch kaum von der NERNST-Steilheit 59.16 mV/pH bei 25° C abweichen [64]. BINDER [11] erhielt mit einer solchen Meßkette, bei der die Steilheit mit 59.16 mV/pH angesetzt wurde, Ergebnisse, die gut mit auf andere Weise ermittelten Aciditätskonstanten übereinstimmten. Es schien deshalb, zunächst rein aus diesem Grund, zweckmäßig zu sein, auf die Ausgleichung der Steilheit zu verzichten.

Die Durchführung der Ausgleichsrechnung erfolgte auf die Art und Weise, wie sie im vorangegangenen Abschnitt geschildert wurde. Nicht berücksichtigt wurden die beiden ersten Meßwerte sowie einige Meßwerte in der Nähe des Endpunktes.

5.3.2.2 Ergebnisse

Tabelle 5.4 enthält einen Rechnerausdruck mit den Ergebnissen der Ausgleichsrechnung einer Perchlorsäuretitration in 40 % Propanol(2). Es wurden 3 Parameter, $E^{\ominus}_{*}$, K^{*}_{W} und C_{o} berechnet. Abb. 5.3 zeigt die Abweichungen $\Delta E_{i,ber} - \Delta E_{i,gem}$ an den einzelnen Punkten der Titrationskurve.
$E^{\ominus}_{*}$ und pK^{*}_{W} stimmen gut mit den durch aufwendige Eichung ermittelten Werten überein (443.4 mV und 14.711), die Konzentration der Säure wurde jedoch um ca. 1.5 % höher gefunden als mit Hilfe des Näherungsverfahrens nach KELLER-RICHTER.
Besonders auffallend sind aber der Verlauf und die Höhe der Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Potentialen, was sich auch in der Größe der Fehlerquadratsumme ausdrückt.

Es wurde zunächst vermutet, daß die Steilheit der Meßkette doch nicht dem theoretischen Wert von 59.16 mV/pH entspricht. Aus diesem Grunde wurde die Parameterliste der nichtlinearen Regression um die Steilheit erweitert. Das Ergebnis der Ausgleichsrechnung mit 4 Parametern für die gleiche Titration kann aus Tab. 5.5 und Abb. 5.4 entnommen werden.

Es fallen mehrere Phänomene auf. Die Fehlerquadratsumme ist zwar wesentlich geringer geworden, was auch die Größe der Abweichungen zeigt, die Streuungen in den Parametern $E^{\ominus}_{*}$ und K^{*}_{W} sind aber deutlich größer, der Fehler in C_{o} allerdings kleiner. Das eigentlich Überraschende sind aber die numerischen

Ergebnisse für die Parameter. $E^{\ominus}_{*}$ und K^{*}_{W} sind wesentlich von den Werten verschieden, die aus der 3-Parameter-Ausgleichsrechnung bzw. durch Eichung erhalten wurden, die Steilheit nimmt gar einen Betrag von über 61 mV/pH an, was völlig unsinnig erscheint.

Die geschilderten Beobachtungen wurden bei fast allen durchgeführten Titrationen in den verschiedenen Lösungsmittelsystemen gemacht. Die Ergebnisse für Standardpotential und Ionenprodukt stimmten im großen und ganzen mit den auf andere Weise erhaltenen Daten überein, wenn die Steilheit nicht mit in die Ausgleichsrechnung einbezogen wurde. Im anderen Fall resultierten Werte für die Steilheit von teilweise weit über 60 mV/pH. Im Ionenprodukt ergaben sich dann oft Werte, die über denen von Wasser mit 10^{-14} lagen.

Tabelle 5.6 zeigt einen Überblick über Ergebnisse in verschiedenen Lösungsmittelsystemen und in reinem Wasser mit Ausgleich nach verschiedenen Parametern.
Die Ergebnisse, die durch 2- oder 3-Parameterausgleichsrechnung ohne Einbeziehung der Steilheit erzielt wurden, stimmen gut mit den Daten für $E^{\ominus}_{*}$ und K^{*}_{W} überein, die durch Eichung erhalten wurden. Es muß zwar dabei berücksichtigt werden, daß auch bei der Eichung mit der theoretischen Steilheit von 59.16 mV/pH gerechnet wurde, die Ergebnisse in Wasser zeigen aber gute Übereinstimmung im Ionenprodukt, dessen mit -1 multiplizierter dekadischer Logarithmus für Wasser 13.996 bei 25° C beträgt.

Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die Ermittlung des komplexen Standardpotentials und des Ionenproduktes aus der Titrationskurve einer starken Säure gut durch eine Ausgleichsrechnung nach diesen beiden Parametern mit eventuellem zusätzlichen Ausgleich der Konzentration erfolgen kann. Interessiert bei diesen Titrationen eher die Konzentration, so muß man auch die Steilheit in die Ausgleichsrechnung mit einbeziehen. Die Ergebnisse für $E^{\ominus}_{*}$ und K^{*}_{W} werden dann zwar schlechter, zum Teil sogar unsinnig, die Konzentration stimmt dann aber gut mit dem aus den Näherungsverfahren erzielten Ergebnis überein.

280977 - 2 Perchlors. 40% i-Propanol (m)

```
C0  =      2.00220E-02
V0  =            1.000
CXel =     5.05400E-02
V0el =          30.000


------------
Vortitration       2.0E-02  ueq
                   Takt :    8 sec
                   i    =   1.92974  mA
                   i*t =  15.43792  mAs

QE   69.7891 mAs  (Keller-Richter)

------------
Haupttitration     5.0E-02  ueq
                   Takt :   16 sec
                   i    =   4.82435  mA
                   i*t =  77.18960  mAs

Ueberschuss          38.2764 mAs

Aequival.          1931.8627 mAs  (berechnet aus C0)
                   1956.9372 mAs  (Keller-Richter)

C0 neu berechnet      0.0202819
----------
```

Ausgleich nach 3 Parametern : E0 Kw C0

Naeherungen

E0	445.50
Kw	2.29087E-15
St	59.16
C0	0.0202819

It	E0	Kw	pKw	St.	C0	FQS
0	445.500	2.291E-15	14.640	59.160	2.028187E-02	163.46967
1	443.962	2.134E-15	14.671	59.160	2.055337E-02	5.16458
2	443.943	2.137E-15	14.670	59.160	2.056551E-02	5.09970
3	443.941	2.137E-15	14.670	59.160	2.056623E-02	5.09967

Beste Werte : It.	3
Zahl der Werte	38
Fehlerquadrats.	5.09967

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	443.94	0.15
Kw	2.13659E-15	1.0446E-17
pKw	14.670	0.002
C0	2.05662E-02	5.02E-05

Tab. 5.4:

Coulometrische Titration von Perchlorsäure in 40 % Propanol(2): Ausgleichsrechnung nach 3 Parametern (Vergl. Abb. 5.3).

280977 - 2 Perchlors. 40% i-Propanol (m)

```
C0  =      2.00220E-02
V0  =            1.000
CXel =     5.05400E-02
V0el =          30.000


------------
Vortitration       2.0E-02  ueq
                   Takt :   8 sec
                   i   =   1.92974  mA
                   i*t =  15.43792  mAs

QE   69.7891 mAs  (Keller-Richter)

------------
Haupttitration     5.0E-02  ueq
                   Takt :  16 sec
                   i   =   4.82435  mA
                   i*t =  77.18960  mAs

Ueberschuss          38.2764 mAs

Aequival.          1931.8627 mAs  (berechnet aus C0)
                   1956.9372 mAs  (Keller-Richter)

C0 neu berechnet      0.0202819
----------
```

Ausgleich nach 4 Parametern : E0 Kw C0 St.

Naeherungen

E0	445.50
Kw	2.29087E-15
St	59.16
C0	0.0202819

It	E0	Kw	pKw	St.	C0	FQS
0	445.500	2.291E-15	14.640	59.160	2.028187E-02	163.46967
1	454.259	3.511E-15	14.455	61.195	2.043771E-02	113.78767
2	454.155	3.798E-15	14.420	61.174	2.043358E-02	1.05897
3	454.156	3.810E-15	14.419	61.174	2.043354E-02	0.90782
4	454.156	3.810E-15	14.419	61.174	2.043354E-02	0.90782

Beste Werte : It. 4
Zahl der Werte 38
Fehlerquadrats. 0.90782

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	454.16	0.81
Kw	3.81006E-15	1.6901E-16
pKw	14.419	0.019
C0	2.04335E-02	2.33E-05
St	61.17	0.16

Tab. 5.5:

Coulometrische Titration von Perchlorsäure in 40 % Propanol(2): Ausgleichsrechnung nach 4 Parametern (Vergl. Abb. 5.4).

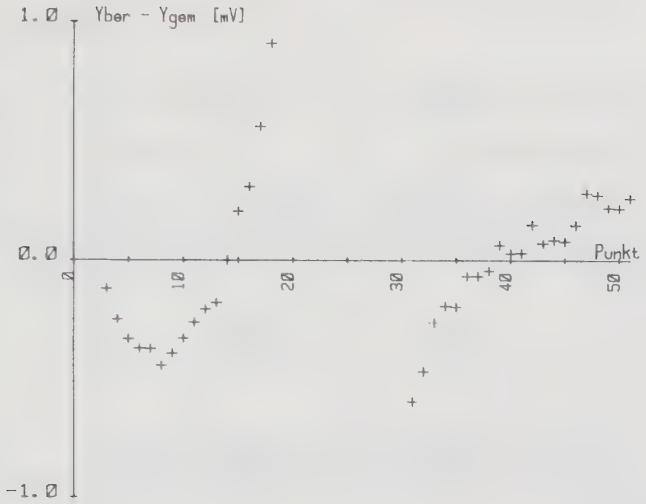

Abb. 5.3:

Coulometrische Titration von Perchlorsäure in 40 % Propanol(2): Ausgleichsrechnung nach 3 Parametern; Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Potentialen. (Vergl. Tab. 5.4)

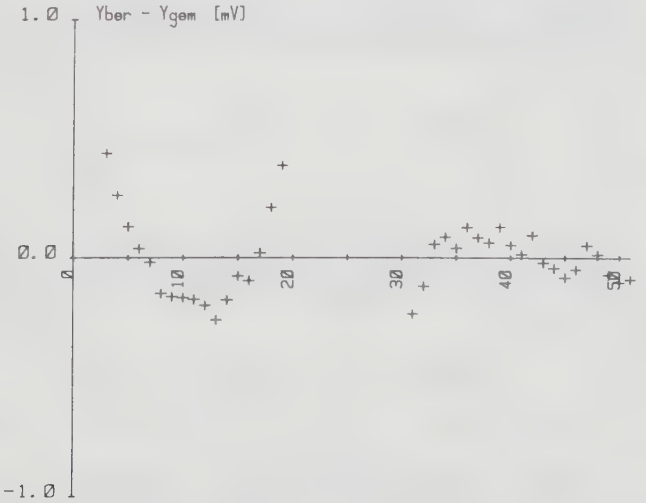

Abb. 5.4:

Coulometrische Titration von Perchlorsäure in 40 % Propanol(2): Ausgleichsrechnung nach 4 Parametern; Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Potentialen. (Vergl. Tab. 5.5)

Wasser				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	419.3	13.938	0.019111 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	418.8 0.2	13.949 0.004		
3 Par.	418.9 0.2	13.950 0.004	0.019208 0.000062	
4 Par.	435.1 1.0	13.642 0.017	0.019148 0.000045	60.89 0.02
20 % Aceton A				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	455.0	14.530	0.018906 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	452.2 0.2	14.454 0.005		
3 Par.	451.2 0.4	14.454 0.005	0.019260 0.000123	
4 Par.	474.1 0.6	13.923 0.012	0.019107 0.000016	63.73 0.11
20 % Aceton B				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	455.0	14.530	0.019197 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	453.2 0.4	14.413 0.009		
3 Par.	452.0 0.6	14.415 0.008	0.019706 0.000238	
4 Par.	497.7 1.0	13.599 0.016	0.019273 0.000024	67.56 0.18
20 % Propanol(2) A				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	453.8	14.350	0.020255 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	451.8 0.3	14.287 0.006		
3 Par.	452.5 0.5	14.281 0.008	0.021356 0.000189	
4 Par.	468.9 0.9	14.121 0.018	0.020345 0.000021	61.89 0.14
20 % Propanol(2) B				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	453.8	14.350	0.020286 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	452.5 0.1	14.302 0.004		
3 Par.	452.8 0.2	14.305 0.004	0.020853 0.000156	
4 Par.	462.8 0.8	14.025 0.017	0.020305 0.000014	61.56 0.13

Tab. 5.6 a:

Ergebnisse der Multiparameterausgleichsrechnung für coulometrische Titrationen von Perchlorsäure - Teil 1

40 % Propanol(2) A				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	443.4	14.711	0.020424 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	444.3 0.4	14.564 0.010		
3 Par.	443.1 0.7	14.566 0.010	0.020932 0.000242	
4 Par.	494.7 1.8	13.625 0.028	0.020495 0.000460	68.72 0.34
40 % Propanol(2) B				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	443.4	14.711	0.020364 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	443.6 0.1	14.672 0.002		
3 Par.	443.0 0.1	14.674 0.002	0.020596 0.000044	
4 Par.	450.7 0.7	14.478 0.016	0.020509 0.000022	60.71 0.13
60 % Propanol(2)				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	483.3	15.275	0.019952 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	482.1 0.0	15.135 0.005		
3 Par.	482.8 0.2	15.142 0.005	0.020235 0.000145	
4 Par.	501.2 0.8	14.352 0.021	0.020052 0.000060	62.35 0.21
20 % Methanol				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	478.2	14.148	0.018588 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	480.3 0.4	14.185 0.008		
3 Par.	479.9 0.5	14.192 0.010	0.018908 0.000205	
4 Par.	494.0 1.2	13.789 0.028	0.018753 0.000031	62.65 0.24
40 % Methanol				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	476.1	14.353	0.021241 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	475.2 0.3	14.298 0.011		
3 Par.	475.8 0.2	14.306 0.009	0.021408 0.000148	
4 Par.	488.3 1.4	13.894 0.022	0.021312 0.000058	63.78 0.21

Tab. 5.6 b:

Ergebnisse der Multiparameterausgleichsrechnung für coulometrische Titrationen von Perchlorsäure - Teil 2

20 % Propanol(1) A				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	435.7	14.241	0.020394 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	436.6 0.3	14.168 0.006		
3 Par.	436.6 0.4	14.168 0.006	0.020685 0.000130	
4 Par.	466.7 1.1	13.601 0.018	0.020476 0.000032	64.95 0.20
20 % Propanol(1) B				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	435.7	14.241	0.020308 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	436.9 0.2	14.213 0.005		
3 Par.	436.2 0.3	14.214 0.004	0.020586 0.000126	
4 Par.	460.1 0.8	13.776 0.013	0.020430 0.000022	63.60 0.14
40 % Propanol(1)				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	440.2	14.599	0.019954 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	439.4 0.4	14.495 0.007		
3 Par.	439.3 0.4	14.491 0.008	0.020235 0.000124	
4 Par.	458.2 1.3	13.958 0.024	0.020013 0.000036	64.25 0.25
40 % Dimethylsulfoxid A				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	427.0	15.160	0.015984 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	426.9 0.2	15.164 0.005		
3 Par.	426.5 0.4	15.165 0.005	0.016137 0.000134	
4 Par.	450.4 0.9	14.573 0.021	0.015974 0.000024	63.89 0.18
40 % Dimethylsulfoxid B				
	Eo	pKw	Co	St.
Eichung	427.0	15.160	0.015969 (Naeh.verf.)	
Parameter mit ihren Fehlern				
2 Par.	427.2 0.3	15.160 0.008		
3 Par.	425.4 0.4	15.148 0.010	0.016321 0.000238	
4 Par.	467.4 1.2	14.215 0.023	0.015716 0.000032	67.10 0.22

Tab. 5.6 c:

Ergebnisse der Multiparameterausgleichsrechnung für coulometrische Titrationen von Perchlorsäure - Teil 3

5.3.3 Diskussion

Bei der nichtlinearen Regression von coulometrischen Titrationen schwacher Säuren wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Der Ausgleich nach K_a^* und C_o , wobei für $E_*^\ominus$ und K_w^* die durch Eichung ermittelten Werte vorgegeben wurden, brachte teilweise erheblich andere Ergebnisse als ein Ausgleich nach allen vier Parametern. Wurde zusätzlich noch die Steilheit in die Ausgleichsrechnung miteinbezogen, trat fast immer das gleiche Phänomen auf wie bei der Auswertung der Perchlorsäuretitrationen: Die Steilheit nahm Werte von über 60 mV/pH an, der pK_w^*-Wert lag oft unter dem des reinen Wassers, der 13.996 bei 25° C beträgt.

Über die Durchführung und einzelnen Ergebnisse der nichtlinearen Ausgleichsrechnung für schwache Säuren soll im Abschnitt 5.3.4 berichtet werden.

Es wurden Überlegungen angestellt, worauf die geschilderten Beobachtungen beruhen könnten. Dabei schien die Erklärung, daß die Elektrodenparameter und dabei vor allem das Standardpotential sich während der Titration verändern, am plausibelsten zu sein.

Die gemessenen Potentialdifferenzen der Titration einer starken Säure sind im ersten Teil der Titrationskurve praktisch nur abhängig von der Konzentration der Säure und von den Elektrodenparametern. Das Standardpotential der Meßkette läßt sich aus den Meßwerten zu (5.68) berechnen. Die Hydroxoniumionen-

konzentration und der Aktivitätskoeffizient können iterativ bestimmt werden. Die Berechnung des Standardpotentials sollte deshalb, mit statistischen Schwankungen, für jeden Punkt der Titrationskurve innerhalb gewisser Grenzen den gleichen Wert ergeben. Dies wurde für eine Perchlorsäuretitration in 40 % Propanol(2) ausgetestet. Es zeigte sich, daß die so ermittelten Werte für $E_*^\ominus$ im Verlauf der Titrationskurve stetig abnahmen. Die gleiche Rechnung wurde auch mit anderen Werten für die Steilheit und die Konzentration durchgeführt, wobei sich nur graduelle Unterschiede ergaben, sich aber an der Tatsache nichts änderte, daß die auf diese Weise erhaltenen Werte für das Standardpotential in Abhängigkeit von Q_i niedriger wurden. Dies kann auch im alkalischen Bereich der Titrationskurve gezeigt werden, wobei andere Werte für das Ionenprodukt die berechneten $E_*^\ominus$-Werte nur linear verschieben, die fortlaufende Abnahme aber nicht beeinflussen.

Um den Verdacht einer Elektrodendrift zu erhärten, wurde für eine theoretische Titrationskurve einer schwachen Säure eine Drift für das Standardpotential eingerechnet und die Parameter so lange verändert, bis die berechneten Potentialwerte ungefähr mit denen einer praktischen Titration von Mandelsäure in 40 % DMSO übereinstimmten. Die Kurve wurde mit zufälligen Fehlern bis zu 0.1 mV belegt. Die eingerechnete Drift in $E_*^\ominus$ betrug für die gesamte Titration 1.5 mV, d.h. für jeden der 51 Kurvenpunkte ca. 0.03 mV. Die so berechnete coulometrische Titrationskurve wurde der gleichen Regression unterworfen wie die praktische und ergab sehr ähnliche Ergebnisse, die in

Tab. 5.7 und 5.8 sowie in den Abb. 5.5 bis 5.10 den Ergebnissen der praktischen Titration gegenübergestellt sind. Die zur Ausgleichsrechnung einbezogenen Werte sind in den Abbildungen mit + bezeichnet.

Dies alles ist zwar noch kein Beweis für das Vorliegen einer Elektrodendrift, erhärtet aber den Verdacht. Falls wirklich eine solche Drift vorliegt, ist anzunehmen, daß sie weder linear erfolgt, noch daß sie sich auf das Standardpotential beschränkt. Es läßt sich sicher auch zeigen, daß auch durch eine Einrechnung einer nichtlinearen Drift oder einer Drift in der Steilheit mit den entsprechenden Titrationsparametern ähnliche Titrationskurven berechnet werden können, die das gleiche Verhalten bei der nichtlinearen Regression zeigen.

Wodurch nun eine Änderung der Elektrodenparameter verursacht sein könnte, ist Spekulationen unterworfen. Das komplexe Standardpotential ist aus Anteilen der Glaselektrode und der Silber-Silberchlorid-Elektrode zusammengesetzt. Es kann aber wohl angenommen werden, daß das $E_*^{\ominus}$ der Glaselektrode zumindest für die Zeit der Titration konstant ist, so daß nur Einflüsse auf die Silber-Silberchlorid-Elektrode diskutiert werden dürften. Der Möglichkeit, daß eine Elektrodenänderung vor allem im alkalischen Bereich durch Änderung der Silber-Silberchlorid-Elektrode in eine Silber-Silberchlorid-Silberoxid/hydroxid-Elektrode stattfindet, widersprechen die Ergebnisse der $E_*^{\ominus}$-Berechnung sowie die über die gesamte Titrationskurve sich erstreckenden Abweichungen zwischen den gemessenen und den

berechneten Potentialen bei den Ausgleichsrechnungen.

Die Lichtempfindlichkeit der Silber-Silberchlorid-Elektrode sollte auch keine Rolle spielen.

Eine mögliche Quelle der Beeinflussung der Silber-Silberchlorid-Elektrode könnte das coulometrische Titrationssystem selbst darstellen. Als Anode des Generatorsystems fungiert eine Silberspirale, die im Verlauf der Titration chloriert wird und dann selbst eine Silber-Silberchlorid-Elektrode darstellt. Inwieweit diese Elektrode auf das Potential der Bezugselektrode einwirken kann, kann hier nicht beurteilt werden.

Diese Theorie könnte aber durch folgende Tatsache gefestigt werden: Sollte die Silber-Silberchlorid-Elektrode bzw. die Beeinflussung der Elektrode durch das coulometrische System der entscheidende Faktor sein, so sollten die bei der Auswertung von Titrationskurven gemachten Beobachtungen auch bei Messungen in wäßrigen Elektrolyten mit einer kombinierten Glaselektrode gemacht werden. Diese besitzt ebenfalls ein, wenn auch durch ein Diaphragma abgetrenntes, Silber-Silberchlorid-Bezugssystem.

Daraufhin wurden Titrationsdaten schwacher Säuren aus der Arbeit von KALB [45] sowie eigene Titrationsdaten untersucht. Alle diese Daten wurden mit dem gleichen coulometrischen System erzielt. An die Stelle der Meßkette ohne Überführung trat in wäßriger Lösung die Indikation durch eine kombinierte Glaselektrode. Die nichtlineare Regression brachte in etwa die gleichen Effekte wie bei den Titrationen im Lösungsmittel-

system mit einer Meßkette ohne Überführung: Unterschiedliche Ergebnisse bei Ausgleich mit verschiedenen Parametern, Steilheit der Elektrode von oft mehr als 61 mV/pH, Ionenprodukt des Wassers von ca. 10^{-13} statt 10^{-14}.

Zur Kontrolle wurden auch noch Daten von volumetrischen Titrationen schwacher Säuren aus der Arbeit von PARZEFALL [59] und eigene volumetrische Titrationskurven über die nichtlineare Regression ausgewertet, wobei die geschilderten Phänomene nicht auftraten.

Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß der Fehler im coulometrischen System an sich oder in der verwendeten Meßanordung liegt. Möglicherweise ergibt sich eine scheinbare Drift der Referenzelektrode aus der Schaltung: Die Referenzelektrode wird bei allen hochohmigen Meßsystemen auf Nullpotential gelegt. Dieses könnte sich nun durch das Wechselspiel der Ag/AgCl-Referenzelektrode und der Ag/AgCl-Gegenelektrode des Generator-Stromkreises verschieben.

041077 - 3 Mandelsre. 40 % DMSO

C0 =	2.09642E-02	V0 =	1.000
CXel =	5.17948E-02	V0el =	30.000

Vortitration 2.0E-02 ueq
Takt : 8
i = 1.92974 mA
i*t = 15.43792 mAs

QE 44.9294 mAs (Fortuin-Wolf)

Haupttitration 5.0E-02 ueq
Takt : 16
i = 4.82435 mA
i*t = 77.18960 mAs

Ueberschuss 78.5740 mAs

Aequival. 2022.7769 mAs (berechnet aus C0)
2063.1379 mAs (Keller-Richter)

C0 neu berechnet 0.0213825

Wertezahl 51 VE nach Punkt 26

Ausgleich nach 2 Parametern : Ka C0

Naeherungen

E0	427.00		
Ka	3.04547E-05	pKa	4.516
C0	2.13825E-02		
St	59.16		
Kw	6.91831E-16	pKw	15.160

It.	Parameter							FQS
0	427.00	3.045E-05	4.516	2.138E-02	59.16	6.918E-16	15.160	983.099
1	427.00	4.437E-05	4.353	2.046E-02	59.16	6.918E-16	15.160	81.895
2	427.00	4.926E-05	4.308	2.040E-02	59.16	6,918E-16	15.160	19.202
3	427.00	4.960E-05	4.305	2.040E-02	59.16	6.918E-16	15.160	18.934
4	427.00	4.960E-05	4.305	2.040E-02	59.16	6.918E-16	15.160	18.934

Beste Werte : It. 4
Zahl der Werte 36
Fehlerquadrats. 18.9340

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	427.00	
Ka	4.95997E-05	6.5503E-07
pKa	4.305	0.006
C0	2.04010E-02	6.13E-05
St	59.16	
Kw	6.91831E-16	
pKw	15.160	

Tab. 5.7 a:

Ausgleichsrechnung nach verschiedenen Parametern für eine coulometrische Titration einer schwachen Säure (praktische Daten) - Teil 1. (Vergl. Tab. 5.8 und Abb. 5.5 bis 5.10)

Ausgleich nach 3 Parametern : Ka C0 E0

It.	Parameter							FQS
0	427.00	3.045E-05	4.516	2.138E-02	59.16	6.918E-16	15.160	983.099
1	425.20	4.521E-05	4.345	2.097E-02	59.16	6.918E-16	15.160	70.719
2	425.29	5.016E-05	4.300	2.092E-02	59.16	6.918E-16	15.160	1.894
3	425.30	5.049E-05	4.297	2.092E-02	59.16	6.918E-16	15.160	1.644
4	425.30	5.049E-05	4.297	2.092E-02	59.16	6.918E-16	15.160	1.644

Beste Werte : It. 4
Zahl der Werte 36
Fehlerquadrats. 1.6443

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	425.30	0.09
Ka	5.04880E-05	1.9970E-07
pKa	4.297	0.002
C0	2.09164E-02	3.23E-05
St	59.16	
Kw	6.91831E-16	
pKw	15.160	

Ausgleich nach 5 Parametern : Ka C0 E0 St. Kw

It.	Parameter							FQS
0	427.00	3.045E-05	4.516	2.138E-02	59.16	6.918E-16	15.160	983.099
1	429.96	4.421E-05	4.354	2.098E-02	59.86	8.061E-16	15.094	51.066
2	430.28	4.802E-05	4.319	2.096E-02	59.89	8.185E-16	15.087	0.144
3	430.31	4.824E-05	4.317	2.096E-02	59.90	8.205E-16	15.086	0.043
4	430.31	4.824E-05	4.317	2.096E-02	59.90	8.205E-16	15.086	0.043
5	430.31	4.824E-05	4.317	2.096E-02	59.90	8.205E-16	15.086	0.043

Beste Werte : It. 4
Zahl der Werte 36
Fehlerquadrats. 0.0434

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	430.31	0.24
Ka	4.82403E-05	5.8504E-07
pKa	4.317	0.005
C0	2.09569E-02	1.08E-05
St	59.90	0.07
Kw	8.20529E-16	2.31E-17
pKw	15.086	0.012

Tab. 5.7 b:

Ausgleichsrechnung nach verschiedenen Parametern für eine coulometrische Titration einer schwachen Säure (praktische Daten) - Teil 2. (Vergl. Tab. 5.8 und Abb. 5.5 bis 5.10)

Gerechnete coulometrische Titrationskurve

C0	= 2.0939E-02	V0	= 1.000
CXel	= 5.1795E-02	V0el	= 30.000
ueq	= 5.0000E-02	Takt	= 16
E0	= 426.5	St.	= 59.160
Ka	= 4.7753E-05	pKa	= 4.321
Kw	= 6.9119E-16	pKw	= 15.160
QE (VT)	= 44.9294	Ueb.	= 78.5740

Ausgleich nach 2 Parametern : Ka C0
Fehlerquadrats. 18.6692

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	427.00	
Ka	4.95063E-05	6.4785E-07
pKa	4.305	0.006
C0	2.04194E-02	6.08E-05
St	59.16	
Kw	6.91831E-16	
pKw	15.160	

Ausgleich nach 3 Parametern : Ka C0 E0
Fehlerquadrats. 1.6679

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	425.31	0.09
Ka	5.03973E-05	2.0066E-07
pKa	4.298	0.002
C0	2.09308E-02	3.26E-05
St	59.16	
Kw	6.91831E-16	
pKw	15.160	

Ausgleich nach 5 Parametern : Ka C0 E0 St. Kw
Fehlerquadrats. 0.0361

		Fehler (aus der Var.-Kov.-Matrix)
E0	430.36	0.22
Ka	4.81001E-05	5.3245E-07
pKa	4.318	0.005
C0	2.09715E-02	9.89E-06
St	59.90	0.07
Kw	8.20356E-16	2.11E-17
pKw	15.086	0.011

Tab. 5.8:

Ausgleichsrechnung nach verschiedenen Parametern für eine theoretische Titrationskurve einer schwachen Säure mit eingerechneter Elektrodendrift. (Vergl. Tab. 5.7 und Abb. 5.5 bis 5.10)

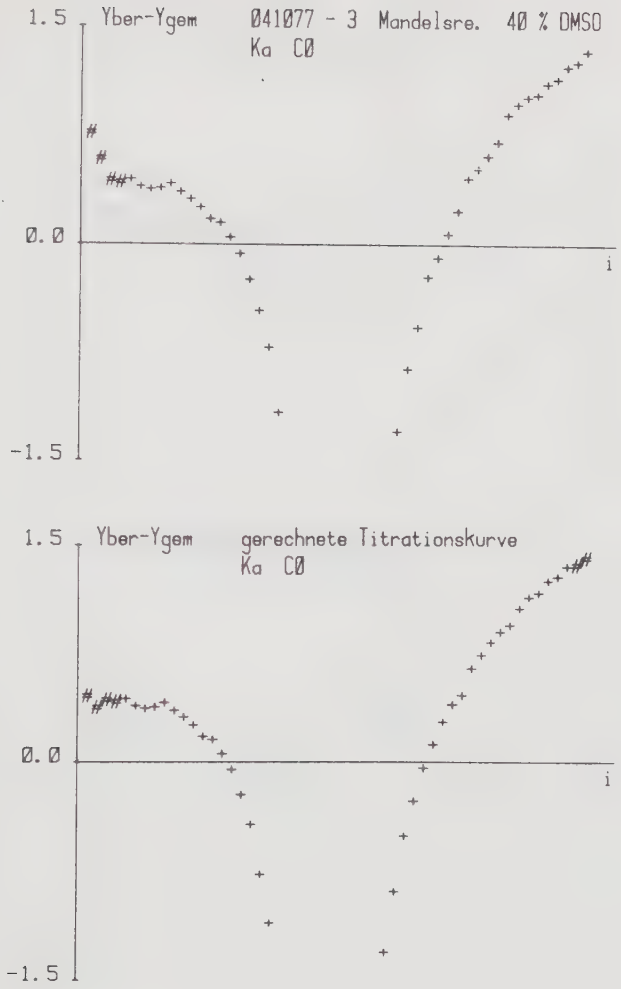

Abb. 5.5 und 5.6:

Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Potentialen bei einer Ausgleichsrechnung nach 2 Parametern für eine praktische coulometrische Titration einer schwachen Säure und einer theoretischen Titrationskurve mit eingerechneter Elektrodendrift. Mit + sind die in die Ausgleichsrechnung einbezogenen Meßwerte gekennzeichnet. (Vergl. Tab. 5.7 und 5.8)

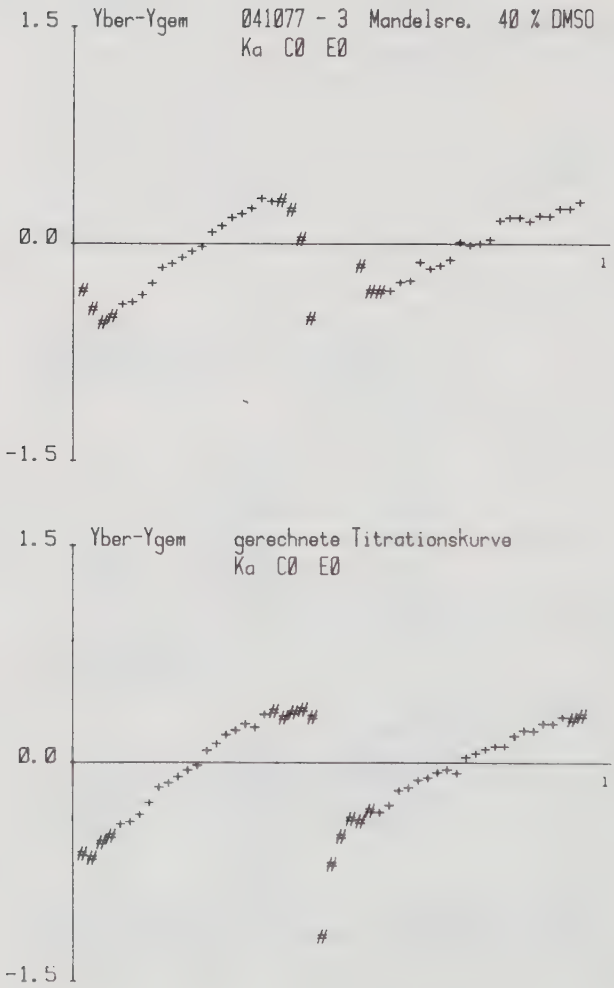

Abb. 5.7 und 5.8:

Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Potentialen bei einer Ausgleichsrechnung nach 3 Parametern für eine praktische coulometrische Titration einer schwachen Säure und einer theoretischen Titrationskurve mit eingerechneter Elektrodendrift. Mit + sind die in die Ausgleichsrechnung einbezogenen Meßwerte gekennzeichnet. (Vergl. Tab. 5.7 und 5.8)

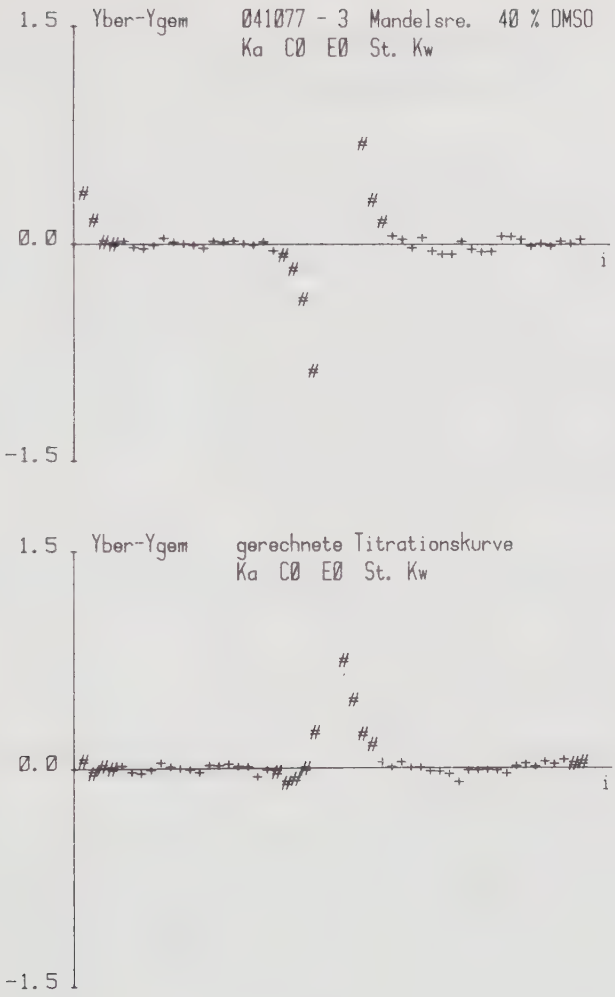

Abb. 5.9 und 5.10:

Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Potentialen bei einer Ausgleichsrechnung nach 5 Parametern für eine praktische coulometrische Titration einer schwachen Säure und einer theoretischen Titrationskurve mit eingerechneter Elektrodendrift. Mit + sind die in die Ausgleichsrechnung einbezogenen Meßwerte gekennzeichnet. (Vergl. Tab. 5.7 und 5.8)

5.3.4 Die Durchführung der nichtlinearen Regression bei coulometrischen Titrationen schwacher Säuren

Um die Frage zu beantworten, ob trotz der aufgetretenen Probleme eine sichere Bestimmung von Aciditätskonstanten aus coulometrischen Titrationskurven möglich ist, wurden coulometrische Titrationen von 4-Nitrophenol und Mandelsäure, Substanzen, deren pK-Werte sehr genau bekannt sind, in wäßriger Lösung mit der Meßkette ohne Überführung durchgeführt. Anhand der Titrationsdaten wurde versucht, eine möglichst optimale Handhabung der nichtlinearen Regression zu finden.

Wie schon in Abschnitt 5.3.3 gezeigt wurde, bringt die Bestimmung von pK-Werten durch Ausgleichsrechnung nach allen fünf Parametern keine befriedigenden Resultate. Auch die Ausgleichsrechnung nach vier Parametern, ohne die Steilheit, führt nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Man muß deshalb davon ausgehen, daß die Eigendissoziation des Lösungsmittelsystems in jedem Falle vorher bestimmt werden muß. Die Resultate der Ausgleichsrechnung nach K_a^* und C_o sind in den meisten Fällen besser, die zusätzliche Ausgleichung nach $E_*^\ominus$ verändert zwar die Ergebnisse nicht oder nur unwesentlich, bringt aber den Vorteil, daß das Standardpotential vorher nicht genau bekannt zu sein braucht.

Bei allen bisher besprochenen Möglichkeiten der Ausgleichsrechnung wurde die gesamte Titrationskurve mit Ausnahme einiger Meßwerte zu Beginn der Titration und am Endpunkt in die Rechnungen einbezogen. Die Berücksichtigung von Meßpunkten des

zweiten Titrationsastes bedeutet zum Beispiel aber, daß sich jeder Fehler in K_w^* in der Ausgleichsrechnung auch auf die Parameter $E_*^\ominus$, K_a^* und C_o auswirkt. Bei einem Ausgleich nach diesen drei Parametern macht sich beispielsweise ein Fehler in pK_w^* als etwa gleich große Abweichung im berechneten pK_a^*-Wert bemerkbar. Wenn jedoch das Ziel in erster Linie die Ermittlung einer einzigen Größe, der Aciditätskonstante ist, so sollte es auch genügen, zur Multiparameterausgleichsrechnung nur die Meßpunkte heranzuziehen, die von diesem Parameter entscheidend geprägt sind. Aufgrund dieser Überlegung wurde versucht, die nichtlineare Regression nur für den ersten Ast durchzuführen. Dies gelang nur für schwache Säuren mit $pK_a^* < 6$, brachte aber insgesamt keine befriedigenden Ergebnisse.

5.3.4.1 : Ergebnisse

In Tab. 5.9 sind einige Ergebnisse von Titrationen schwacher Säuren in verschiedenen Lösungsmittelsystemen zusammengestellt. Die nichtlineare Regression wurde jeweils für 3 Parameter, $E_*^\ominus$, C_o und K_a^*, durchgeführt. Für das Ionenprodukt wurde der durch Eichung erhaltene Wert eingesetzt. (Vergl. Tab. 5.6.). Ausgedruckt sind die Ergebnisse für die Aciditätskonstante und für das Standardpotential.

Tab. 5.10 zeigt eine Übersicht über die Bestimmung der Aciditätskonstanten von Sulfonamiden und Barbituraten in wäßriger

Lösung. Alle Daten wurden aus coulometrischen Titrationen erhalten. Für die Auswertung über die nichtlineare Regression wurde eine Meßkette ohne Überführung benutzt, für die pK-Bestimmung aus dem Basisgleichungssatz eine kombinierte Glaselektrode. Die Multiparameterausgleichsrechnung wurde nach drei Parametern durchgeführt, bei Sulfaguanidin ergab sich jedoch keine Konvergenz.

In Tab. 5.11 werden am Beispiel verschiedener Arzneimittel Ergebnisse verglichen, die einerseits aus coulometrischen Titrationen mit Hilfe der nichtlinearen Regression, andererseits aus volumetrischen Titrationen erhalten wurden. Alle Titrationen wurden in 60 % Propanol(2) durchgeführt. Die volumetrischen Titrationen wurden in den meisten Fällen über zwei Methoden, die Auflösung des Basisgleichungssatzes und die Linearisierung der Titrationskurve, ausgewertet.

Substanz	Konzentration bezogen auf das Gesamtvolumen	Ergebnisse der Ausgleichsrechnung			
		pKa	Fehler	E0	Fehler
Wasser					
Mandelsaeure	6.452E-04	3.385	0.004	419.9	0.4
	6.452E-04	3.392	0.005	419.6	0.4
	2.581E-04	3.374	0.007	420.8	0.7
4-Nitrophenol	6.452E-04	7.161	0.006	420.1	0.4
	6.452E-04	7.174	0.006	419.6	0.2
	2.581E-04	7.145	0.007	420.7	0.6
20 % Aceton					
Mandelsaeure	6.452E-04	3.683	0.009	454.1	0.3
	6.452E-04	3.705	0.007	454.4	0.4
Phenobarbital	6.452E-04	7.863	0.004	452.8	0.3
	6.452E-04	7.846	0.006	453.1	0.4
20 % Propanol(2)					
Mandelsaeure	6.452E-04	3.814	0.004	451.9	0.3
	6.452E-04	3.798	0.002	452.2	0.2
4-Nitrophenol	6.452E-04	7.298	0.006	453.4	0.4
	6.452E-04	7.304	0.004	452.2	0.2
	1.290E-04	7.252	0.010	454.4	0.6
40 % Propanol(2)					
Mandelsaeure	6.452E-04	4.287	0.004	445.3	0.2
	6.452E-04	4.276	0.005	444.9	0.3
	2.581E-04	4.213	0.009	443.5	0.4
Barbital	6.452E-04	8.580	0.002	446.1	0.2
	6.452E-04	8.583	0.003	447.0	0.2
Hexobarbital	6.452E-04	8.877	0.003	446.5	0.2
	6.452E-04	8.875	0.002	445.5	0.2
20 % Methanol					
Essigsaeure	8.065E-04	5.009	0.008	480.1	0.3
	8.065E-04	5.043	0.011	480.2	0.6
4-Nitrophenol	6.774E-04	7.464	0.006	480.3	0.3
	6.774E-04	7.461	0.006	480.2	0.3
	2.710E-04	7.433	0.009	479.8	0.4

Tab. 5.9 a:

Ergebnisse der nichtlinearen Regression von coulometrischen Titrationen schwacher Säuren in verschiedenen Lösungsmittelsystemen. Ausgleich nach 3 Parametern - Teil 1.

Substanz	Konzentration bezogen auf das Gesamtvolumen	Ergebnisse der Ausgleichsrechnung			
		pKa	Fehler	E0	Fehler
20 % Propanol(1)					
Mandelsaeure	6.452E-04	3.608	0.003	434.6	0.1
	6.452E-04	3.589	0.005	434.9	0.3
4-Nitrophenol	6.452E-04	7.246	0.002	433.7	0.1
	6.452E-04	7.245	0.008	437.7	0.6
	2.632E-04	7.306	0.010	443.1	0.8
40 % Propanol(1)					
Mandelsaeure	6.452E-04	3.931	0.008	438.9	0.4
	6.452E-04	3.952	0.006	439.6	0.3
Barbital	6.290E-04	8.218	0.004	439.8	0.3
	6.290E-04	8.193	0.005	440.3	0.3
40 % DMSO					
Mandelsaeure	6.452E-04	4.297	0.002	425.3	0.1
	6.763E-04	4.310	0.005	426.0	0.2
Barbital	4.839E-04	8.497	0.002	427.5	0.2
	4.839E-04	8.498	0.002	428.0	0.2
Hexobarbital	3.333E-04	8.821	0.010	427.1	0.7
	3.333E-04	8.827	0.008	426.8	0.6
	3.333E-04	8.836	0.003	426.1	0.2

Tab. 5.9 b:

Ergebnisse der nichtlinearen Regression von coulometrischen Titrationen schwacher Säuren in verschiedenen Lösungsmittelsystemen. Ausgleich nach 3 Parametern - Teil 2.

Substanz	Lit.werte		Nichtlin. Reg. pK	Stdabw.	Basisgleich. pK	Stdabw.
Mandelsaeure	3.411	[64]	3.438	0.010	3.448	0.003
			3.451	0.004	3.409	0.002
			3.448	0.005		
4-Nitrophenol	7.149	[64]	7.184	0.004	7.163	0.004
			7.161	0.008	7.157	0.005
Sulfacarbamid	5.42	[5]	5.661	0.002	5.574	0.009
			5.642	0.003	5.592	0.007
Sulfamerazin	7.06	[63]	7.052	0.006	7.008	0.023
			7.048	0.005	7.020	0.019
Sulfathiazol	7.12	[5]	7.504	0.007	7.426	0.017
			7.488	0.005	7.444	0.012
Sulfisomidin	7.4	[14]	7.664	0.012	7.512	0.010
			7.639	0.009		
Mafenid			8.768	0.008	8.743	0.019
Sulfanilamid	10.26	[14]	10.130	0.065	10.421	0.012
	10.43	[5]	10.251	0.057	10.398	0.015
Sulfaguanidin	9.9	[14]			10.787	0.021
	>10	[36]				
Butallylonal	7.62-7.69	[60]	7.846	0.006	7.668	0.014
			7.823	0.004	7.693	0.010
Propallylonal	7.55-7.63	[60]	7.844	0.001	7.712	0.005
			7.840	0.003	7.698	0.006
Phenobarbital	7.21-7.30	[60]	7.478	0.004	7.317	0.001
	7.3	[33]	7.509	0.006	7.395	0.003
	7.45	[39]				
	7.5	[14]				
Barbital	7.43	[39]	7.927	0.004	7.753	0.007
	7.6	[33]	7.899	0.005	7.758	0.007
	7.8	[36]				
	7.81	[14]				
	7.91	[63]				
	7.98	[54]				
Hexobarbital	8.04-8.08	[60]	8.349	0.007	8.216	0.009
	8.2	[33]	8.363	0.006	8.243	0.007
	8.37	[39]				

Tab. 5.10:

Ergebnisse der Bestimmung von pK-Werten von Arzneimitteln in wäßriger Lösung aus coulometrischen Titrationen.
a) Nichtlineare Regression (Meßkette ohne Überführung)
b) Auflösung des Basisgleichungssatzes (komb. Glaselektrode)

pK-Bestimmung einiger Arzneimittel

Titrationen in 60 % Propanol(2)

Substanz	Coulometrie		Volumetrie		
	Nichtlin. Reg. pK	Stdabw.	Basisgl. pK	Stdabw.	Linear. pK
Noxiptylin-HCl	7.545	0.009	7.568	0.006	7.643
	7.538	0.008	7.574	0.008	7.650
Profenamin-HCl	7.882	0.008	7.918	0.005	7.997
	7.865	0.012	7.911	0.006	7.978
Alimenazin-tartrat					7.854
					7.862
Chlorpromazin-HCl					7.863
Levomepromazin-HCl	7.425	0.004	7.689	0.003	7.774
	7.511	0.006	7.672	0.006	7.734
Promethazin-HCl	7.421	0.009	7.404	0.006	7.488
	7.418	0.007	7.424	0.009	7.465
Pipazethat-HCl	8.201	0.012	8.244	0.016	8.340
			8.256	0.010	8.341
Bamipin-HCl	7.564	0.008	7.779	0.010	7.867
	7.582	0.007	7.775	0.009	7.874
Prothipendyl-HCl	7.966	0.011	7.985	0.006	8.087
	7.963	0.008	7.942	0.008	8.035
Tramexamsaeure			10.068	0.005	10.072
			10.101	0.007	10.098

Tab. 5.11:

Ergebnisse der Bestimmung von pK-Werten von Arzneimitteln in 60 % Propanol(2)
a) Coulometrische Titration - Nichtlineare Regression
b) Volumetrische Titration - Auflösung der Basisgleichungen und Linearisierung der Titrationskurve

5.3.5 Fazit

Durch nichtlineare Regression coulometrischer Titrationen von Perchlorsäure ließen sich recht gut Standardpotential einer Meßkette ohne Überführung und Ionenprodukt von Wasser/Lösungsmittel-Gemischen bestimmen. Dies gelang, trotz vermutlicher Beeinflussung der Meßkette durch das coulometrische System, mit der Genauigkeit, wie sie durch aufwendige Eichung erzielt wird und wie sie zur Ermittlung von pK-Werten notwendig ist.

Die Bestimmung von Aciditätskonstanten aus digitalen coulometrischen Titrationen mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung nach drei Parametern brachte Ergebnisse, die teilweise recht gut mit denen übereinstimmten, die auf andere Weise gewonnen wurden, was besonders für das Standardpotential zutrifft.
Im großen und ganzen befriedigen die Resultate aber nicht, insbesondere solange nicht geklärt ist, worauf die beobachteten Phänomene beruhen.
Man muß jedoch bei den Ergebnissen noch berücksichtigen, daß die Konzentrationen bei den coulometrischen Titrationen der schwachen Säuren zwischen 10^{-4} und $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l lagen, während sie bei volumetrischen Titrationen meistens $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l betrugen.

Die Anwendung des Verfahrens der Auflösung des Basisgleichungssatzes bei coulometrischen Titrationen bringt, wie schon KALB [45] bei Titrationen in Wasser mit einer kombinierten Glaselektrode beschrieben hat, bessere Ergebnisse, da nur der vordere

Ast der Titrationskurve zur Auswertung herangezogen wird, obwohl auch hierbei die geschilderten Probleme auftreten.

6 Praktische Durchführung

6.1 Elektroden

Als Meßelektroden fanden die Glaselektrode EA 109 und die Einstabmeßkette EA 121 der Firma METROHM Verwendung. Die Elektroden wurden vor den Titrationen mindestens 48 Stunden in dem jeweiligen Medium vorgequollen.

Als Bezugselektrode für Meßketten ohne Überführung diente die massive Silberelektrode METROHM EA 242. Diese wurde vor der Verwendung mit feinem Sandpapier abgeschliffen und eine Stunde lang mit einem Strom von 1 mA in 0.1 N-Salzsäure anodisch chloriert.

In der Coulometrie wurde als Arbeitselektrode die Doppelplatinblechelektrode EA 240 benutzt, bei der beide Elektroden zwecks Erzielung einer großen Oberfläche gleichgeschaltet wurden. Die Gegenelektrode bestand aus einer Silberspirale von 3 mm Dicke und 20 cm Länge. Nach 2 bis 3 Titrationen wurde der Silberchloridüberzug mit feinem Sandpapier und feuchtem „Seesand entfernt.

6.2 Lösungen

Carbonatfreie Natronlauge wurde aus DILUT-IT der Firma BAKER unter Stickstoff hergestellt und gegen Oxalsäure-Dihydrat eingestellt.

Die Pufferlösungen zur Eichung von kombinierten Glaselektroden wurden aus Reagenzien zur Herstellung von pH-Standardpufferlösungen nach DIN 19266 MERCK bereitet.

Untersuchte Arzneimittel waren Substanzproben der Pharmazeutischen Industrie. Die substituierten Benzoesäuren ALDRICH waren nicht von p.a. Qualität und mußten mehrmals umkristallisiert werden.

Die Konzentrationen der schwachen Säuren für die Volumetrie betrugen 0.02 und 0.005 mol/l, für die Coulometrie je nach Löslichkeit 0.02, 0.002 und 0.001 mol/l.

Sämtliche Lösungen wurden mit frisch bidestilliertem Wasser und Lösungsmitteln von p.a. Qualität hergestellt.

6.3 Reagenzdosierung

Alle Lösungen wurden mit den Dosimaten E 415 und E 535 (Firma METROHM, Herisau) dosiert. Diese dienten auch zur Zugabe des

Titrans bei volumetrischen Titrationen. Die Genauigkeit wird vom Hersteller mit 0.2 % und die Reproduzierbarkeit mit 0.05 % (bezogen auf das Gesamtvolumen) angegeben.

6.4 Rechner

Zur Steuerung des coulometrischen Systems fand der Rechner HEWLETT-PACKARD 9810A Verwendung.

Ein Teil der Auswerteprogramme wurde für das Teilnehmer-Rechensystem TR 440 CGK des Rechenzentrums der Philipps-Universität Marburg in FORTRAN geschrieben. Der andere Teil der Programme wurde auf den programmierbaren Tischrechnern HEWLETT-PACKARD 9830A und 9825A (Programmiersprache BASIC bzw. HPL) erstellt.

6.5 Gerechnete Titrationskurven

Theoretische Titrationskurven wurden aus den beschriebenen Ansätzen berechnet, die für coulometrische Reagenzerzeugung entsprechend umgeformt wurden. Sie wurden in allgemeinen mit normalverteilten Zufallsfehlern belegt [12]. Die Standardabweichung der Normalverteilung entsprach der Meßgenauigkeit der verwendeten Meßgeräte.

6.6 Durchführung der volumetrischen Titrationen

Zur Aufnahme der volumetrischen Titrationen wurden zwei verschiedene automatisierte Meßanordnungen benutzt.
Ein verwendetes System bestand aus dem KNICK Digital-pH-Meter Typ 641, dem Multidosimaten METROHM E 415, dem KIENZLE Drucker D 44 und einem Zeitgeber. Dieser steuert über eine Kurzschlußschaltung Kolbenbürette und Drucker. Zunächst wird ein Impuls für den Dosimaten ausgelöst, der 0.1 ml Titrans zudosiert. Nach einer einstellbaren Wartezeit (meist 16 s) wird der Drucker angesteuert, der den vom pH-Meter angezeigten Meßwert übernimmt und ausdruckt.
Das zweite automatische System setzte sich zusammen aus dem Titrierstand E 514 PAF, dem Digital-pH-Meter E 500 und dem Dosiprint E 533 der Firma METROHM. Die Arbeitsweise entspricht dem erstgenannten System.

Bei allen volumetrischen Titrationen wurden jeweils 20.00 ml der Lösung der schwachen Säure vorgelegt. Die Konzentration des Titrans wurde so bemessen, daß der Endpunkt ungefähr bei 4 ml Reagenzzugabe lag.

Alle Titrationen wurden im METROHM Universal-Titriergefäß EA 880-20 mit Thermostatmantel bei 25.00 ^{o}C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

6.7 Durchführung der coulometrischen Titrationen

Die coulometrischen Titrationen wurden als rechnergesteuerte Gleichgewichtstitrationen durchgeführt. Als Konstantstromquelle diente der METROHM Coulostat E 524. Zwischen dem Coulostat und der Meßzelle mit den Generatorelektroden befindet sich eine digitale Steuerlogik, die den Elektrolysestrom steuert und ihrerseits Befehle vom angeschlossenen Rechner empfängt. Das Steuerteil schaltet auf Rechnerbefehl den Coulometerstrom für genau definierte, einstellbare Taktzeiten zur Meßzelle durch. Nach Ende des Taktes ist der Coulometereingang kurzgeschlossen, und der Rechner übernimmt vom angeschlossenen Ion Activity Meter E 580 (METROHM), ohne Beeinflussung durch den Elektrolysestrom, laufend Meßwerte. Wenn $d\Delta E/dt$, die Änderung des Potentials nach der Zeit, einen vorgegebenen Wert unterschreitet, wird der endgültige Meßwert als Mittelwert von 100 in schneller Folge übernommenen Werten ermittelt und ausgedruckt. Anschließend gibt der Rechner den Befehl zum Beginn eines neuen Taktes.
An die digitale Steuereinheit konnte zu der Zeit, als die coulometrischen Titrationen durchgeführt wurden, nur der Rechner HP 9810A angeschlossen werden. Dessen Kapazitäten sind aber zu gering, um die Meßdaten auszuwerten. Deshalb wurden die Meßwerte nur ausgedruckt und auf anderen Rechnern weiterverarbeitet.

Die Konzentration des Kaliumchlorid-Zwischenelektrolyten betrug ungefähr 0.05 mol/l. Es wurde jeweils so viel Elektrolyt

vorgelegt, daß nach Substanzzugabe das Gesamtvolumen zwischen 30 und 35 ml betrug. Die auf das Gesamtvolumen bezogene Konzentration der vorgelegten Säure betrug zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Bei der niedrigen Konzentration der zu bestimmenden Substanz und der hohen Konzentration des Elektrolyten machen sich geringe saure Verunreinigungen bemerkbar. Der Elektrolyt mußte deshalb vor der Substanzzugabe konditioniert werden. Es wurde im sauren Milieu Stickstoff durchgeleitet und anschließend eine Vortitration durchgeführt. Dabei wurde gerade so viele Takte lang Reagenz erzeugt, daß sich der Endpunkt der Vortitration mit Hilfe eines Näherungsverfahrens berechnen ließ. Der dann genau bekannte geringe Überschuß an Hydroxylionen wurde bei der sich anschließenden Haupttitration berücksichtigt.

Die Stromstärke am Coulostat E 524 und die Taktzeit am digitalen Steuersystem wurde in Abhängigkeit von der Konzentration so gewählt, daß sich die gesamte Titrationskurve aus 40 bis 50 Meßpunkten ergab.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Fehlerbetrachtungen zur Bestimmung von Aciditätskonstanten durchgeführt. Ausgehend von der Eichung einer kombinierten Glaselektrode wurde gezeigt, welche Fehler bei einer einfachen pH-Messung auftreten und wie sich diese Fehler auf die Bestimmung von pK-Werten auswirken. Dies erklärt die große Schwierigkeit der pK-Bestimmung besonders bei mäßig starken Säuren ($pK_a < 3$).

Es wurde ein Verfahren vorgestellt, das, basierend auf der GRAN-Gleichung, in vielen Fällen eine Bestimmung der Aciditätskonstanten von stärkeren Säuren (pK 1-3) ermöglicht. Fehler in den Elektrodenparametern können dabei leicht entdeckt und mit Hilfe einer Optimierungsrechnung weitgehend eliminiert werden. Um die Möglichkeiten dieses Verfahrens voll ausschöpfen zu können, sind allerdings hoch auflösende pH-Me geräte und schnelle Rechner erforderlich.

Weiter wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, aus digitalen Titrationen starker Säuren mit coulometrischer Reagenzerzeugung, Standardpotential einer Meßkette und Ionenprodukt von Lösungsmittelsystemen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln durch nichtlineare Ausgleichsrechnung zu ermitteln.

Die Berechnung von Aciditätskonstanten schwacher Säuren in niedrigen Konzentrationen mit der gleichen Meßanordnung ist nur mit Einschränkung möglich. Verfahren, die nur den ersten Ast der Titrationskurve zur Berechnung heranziehen, sind dabei von Vorteil.

Literaturverzeichnis

1) K.ABRESCH, I.CLAASSEN, Die coulometrische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim (1961)

2) A.ALBERT, E.P.SERJEANT, The Determination of Ionization Constants, Chapman & Hall, London (1971)

3) R.G.BATES, J.Res.Nat.Bur.Stand., 66A (2), 179 (1962)

4) R.G.BATES, Determination of pH, Wiley & Sons, New York (1973)

5) P.H.BELL, R.O.ROBLIN jr., J.Amer.Chem.Soc. 64, 2905 (1942)

6) L.Z.BENET, J.E.GOYAN, J.Pharm.Sci. 54, 983 und 1179 (1965)

7) A.BINDER, S.EBEL, Z.Anal.Chem. 274, 359 (1975)

8) A.BINDER, S.EBEL, Arch.Pharm. 308, 727 (1976)

9) A.BINDER, S.EBEL, Z.Anal.Chem. 274, 119 (1975)

10) A.BINDER, S.EBEL, Z.Anal.Chem. 272, 16 (1974)

11) A.BINDER, Dissertation, Marburg (1973)

12) A.BJÖRCK, G.DAHLQUIST, Numerische Methoden, R.Oldenbourg Verlag, München (1972)

13) W.BÖHM, G.GOSE, Einführung in die Methoden der Numerischen Mathematik, Vieweg, Braunschweig (1977)

14) H.BÖHME, K.HARTKE, Deutsches Arzneibuch 7 Kommentar, Wissenschaftliche Verlagsanstalt, Stuttgart (1969)

15) M.J.D.BRAND, G.A.RECHNITZ, Anal.Chem. 42, 1172 (1970)

16) R.BRDICKA, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Verlag Deutscher Wissenschaften, Berlin (1968)

17) T.N.BRIGGS, J.E.STUEHR, Anal.Chem. 46, 1517 (1974)

18) S.BRUCKENSTEIN, I.M.KOLTHOFF, J.Amer.Chem.Soc. 78, 10 und 2974 (1956)

19) W.N.CARSON jr., R.KO, Anal.Chem. 23, 1019 (1951)

20) G.D.CHRISTIAN, Anal.Chim.Acta 46, 77 (1969)

21) C.P.CHRISTIANSEN, Dissertation, Marburg (1974)

22) A.A.CLIFFORD, Multivariate Error Analysis, Applied Science Publishers Ltd., London (1973)

23) P.DEBYE, E.HÜCKEL, Pysik.Z., 24, 185 (1923)

24) P.DE FORD, C.J.JOHNS, N.J.PITTS, Anal.Chem. 23, 941 (1951)

25) M.DOLE, J.Amer.Chem.Soc. 54, 2120 (1932)

26) S.EBEL, Habilitationsschrift, Marburg (1968)

27) S.EBEL, Z.Anal.Chem. 245, 353 (1969)

28) S.EBEL, Arch.Pharm. 302, 856 (1969)

29) S.EBEL, R.KRÖMMELBEIN, Z.Anal.Chem., 256, 28 (1971)

30) S.EBEL, R.KRÖMMELBEIN, Z.Anal.Chem., 264, 342 (1973)

31) E.L.ECKFELDT, E.W.SCHAFFER jr., Anal.Chem. 37, 1534 (1965)

32) H.FALKENHAGEN, Theorie der Elektrolyte, S.Hirzel Verlag, Stuttgart (1971)

33) W.FORTH, D.HENSCHLER, W.RUMMEL, Pharmakologie und Toxikologie, Bibliographisches Institut, Mannheim (1977)

34) J.M.H.FORTUIN, Anal.Chim.Acta 24, 175 (1961)

35) R.M.FUOSS, J.Amer.Chem.Soc. 57, 488 (1935)

36) A.GOLDSTEIN, L.ARONOW, S.M.KALMAN, Principles of Drug Action, Harper & Row, New York (1969)

37) G.GRAN, Analyst 77, 661 (1952)

38) I.GYENES, Titrationen in nichtwäßrigen Medien, F.Enke Verlag, Stuttgart (1970)

39) Handbook of Chemistry and Physics, 57th Ed., CRC Press, Cleveland (1977)

40) B.H.J.HOFSTEE, Science 131, 39 (1960)

41) Y.H.INAMI, H.K.BODENSEH, J.B.RAMSEY, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4745 (1961)

42) F.INGMAN, E.STILL, Talanta 13, 1431 (1966)

43) A.IVASKA, E.WÄNNINEN, Analytical Letters 6 (11), 961 (1973)

44) A.JOHANSSON, Analyst 95, 535 (1970)

45) S.KALB, Dissertation, Marburg (1974)

46) H.J.KELLER, W.RICHTER, Metrohm Bulletin 2, 174 (1971)

47) E.J.KING, Acid Base Equilibria, Pergamon Press, New York (1965)

48) I.M.KOLTHOFF, S.BRUCKENSTEIN, J.Amer.Chem.Soc. 78, 1 (1956)

49) R.KRÖMMELBEIN, Dissertation, Marburg (1973)

50) H.A.LAITINEN, W.E.HARRIS, Chemical Analysis, McGraw-Hill Inc., New York (1975)

51) L.J.LEESON, M.BROWN, J.Pharm.Sci. 55, 431 (1966)

52) J.J.LINGANE, Anal.Chim.Acta 11, 283 (1954)

53) R.LUDWIG, Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung, Vieweg, Braunschweig (1969)

54) G.G.MANOV, K.E.SCHUETTE, F.S.KIRK, J.Res.Nat.Bur.Stand. 48, 84 (1952)

55) E.NELSON, I.SCHALDEMOSE, J.Amer.Pharm.Assoc.Sci.Ed. 48, 489 (1959)

56) H.NETZ, Formeln der Mathematik, Hanser Verlag, München (1975)

57) B.P.NIKOLSKII, Acta Physicochim.UdSSR 7, 597 (1937)

58) A.A.NOYES, W.R.WHITNEY, J.Amer.Chem.Soc. 19, 930 (1897)

59) W.PARZEFALL, Dissertation, Marburg (1975)

60) W.POETHKE, D.HORN, Arch.Pharm. 287, 487 (1954)

61) T.S.RAO, A.A.BOHDE, B.R.GRANDHE, J.Chromat. 59, 151 (1971)

62) W.A.RITSCHEL, Angewandte Biopharmazie, Wissenschaftliche Verlagsanstalt, Stuttgart (1973)

63) W.A.RITSCHEL in D.E.FRANCKE, H.A.K.WHITNEY, Perspectives in Clinical Pharmacy, Hamilton Press, Hamilton (1972)

64) R.A.ROBINSON, R.H.STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworths, London (1959)

65) F.J.C.ROSSOTTI, H.ROSSOTTI, J.Chem.Educ. 42, 375 (1965)

66) R.N.ROY, W.VERNON, J.Chem.Thermodynamics 3, 769 (1971)

67) L.SACHS, Angewandte Statistik, 4.Aufl., Springer Verlag, Berlin (1974)

68) K.SCHWABE, H.GLÖCKNER, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 59, 504 (1955)

69) B.R.STAPLES, R.G.BATES, J.Res.Nat.Bur.Stand. 73A (1), 37 (1969)

70) L.SZEBELLEDY, Z.SOMOGYI, Z.Anal.Chem. 112, 313 und 385, (1938)

71) J.TOPPING, Fehlerrechnung, Physik Verlag, Weinheim (1975)

72) K.WALDMEIER, R.RELLSTAB, Z.Anal.Chem. 264, 337 (1973)

73) W.E.WENTWORTH, J.Chem.Educ. 42, 97 und 162 (1965)

74) E.WIBERG, Die chemische Affinität, de Gruyter Verlag, Berlin (1972)

75) S.WOLF, Z.Anal.Chem. 250, 13 (1970)

Erläuterung der verwendeten Zeichen und Symbole

a	Ionengrößenparameter in der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung
a...	Aktivität eines Teilchens
A	DEBYE-HÜCKEL-Parameter
Ac^-	Anion einer schwachen Säure
b	Ordinatenabschnitt einer Geraden
B	DEBYE-HÜCKEL-Parameter
c...	Konzentration eines Teilchens [mol/l]
c_o	Konzentration der vorgelegten Lösung vor einer eventuellen Verdünnung
c_A	Anfangskonzentration
c_B	Konzentration der vorgelegten Lösung unter Berücksichtigung einer eventuellen Verdünnung während der Analyse
c_R	Reagenzkonzentration
c_T	Reagenzkonzentration unter Berücksichtigung einer eventuellen Verdünnung während der Titration
c_X	Konzentration des potentialbestimmenden Ions bei Verwendung von Meßketten ohne Überführung
D	Determinante eines linearen Gleichungssystems
$E^\ominus$	Standardpotential einer Elektrode
$E^\ominus_*$	komplexes Standardpotential einer Meßkette
f...	Aktivitätskoeffizient eines Teilchens
$f_\pm$	mittlerer Aktivitätskoeffizient
F	FARADAY-Konstante
G	freie Enthalpie
H	Enthalpie
HAc	Symbol für eine schwache Säure
I,i	Stromstärke

$K...$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
$K^{*}...$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante mit ausdrücklicher Einbeziehung des Lösungsmittels
$K^{c}...$	Konzentrationsquotient einer Gleichgewichtskonstante
$K^{m}...$	auf ein Medium bezogene Gleichgewichtskonstante
K_a	Aciditätskonstante
K_b	Basizitätskonstante
K_w	Ionenprodukt des Wassers
K_s	Ionenprodukt eines Solvens
K_N	NIKOLSKII-Konstante für den Alkalifehler einer Glaselektrode
lg,log	dekadischer Logarithmus
ln	natürlicher Logarithmus
m	Steigung einer Geraden
pH	pH-Wert : $(-1)\cdot\lg a_{H_3O}$
pH_o	Potentialnullpunkt einer kombinierten Glaselektrode
pH_m	gemessener pH-Wert
pH_s	auf Standard-pH-Skala bezogener pH-Wert
$pK...$	$-\lg(K...)$
pK	Synonym für pK_a
$Q...$	Strommenge [mAs]
Q_i	Strommenge am Punkt i der Titrationskurve
Q_E	Strommenge am Äquivalenz- oder Endpunkt
R	Gaskonstante
s	theoretischer NERNST-Faktor, ideale Steilheit einer Meßkette (59.16 mV/pH bei 298 K)
S	Entropie
S	Fehlerquadratsumme
SH	protisches Lösungsmittel

t	Zeit
T	Temperatur
V...	Volumen [ml]
V_o	Volumen einer vorgelegten Lösung
V_A	Anfangsvolumen vor Titrationsbeginn
V_E	Reagenzvolumen am Äquivalenz- oder Endpunkt
V_G	Gesamtvolumen (V_A+V_R)
V_R	Reagenzvolumen
z	Ladung eines Ions
δ...	Korrektur eines Parameters
Δ...	Änderung einer Größe
ΔE	Potentialdifferenz einer Meßkette
Δt	Zeittakt bei digitalen coulometrischen Titrationen
ΔV_R	Volumeninkrement bei digitalen volumetrischen Titrationen
ε	Dielektrizitätskonstante
Γ	GRAN-Funktion
μ	Ionenstärke
σ	reale Steilheit einer Meßkette
σ...	Standardabweichung eines Parameters
*	bezeichnet komplexe Größen
[ ]	Konzentration [mol/l]

In Tabellen, die Rechnerprotokolle darstellen, werden die Indices nicht tiefgestellt. Ebenso verstehen sich in den Rechnerausdrucken alle Konzentrationen in mol/l und alle Volumina in ml.

Lebenslauf

25.5.1950	Geboren in Germersheim/Rhein, als 3. Kind des kaufmänn. Angestellten Franz Mohr und seiner Ehefrau Martha geb. Herkel
1956-1960	Besuch der Grundschule in Bellheim/Pfalz
1960-1968	Besuch des altsprachlichen Zweiges des Staatl. Eduard-Spranger-Gymnasiums in Landau/Pfalz
Juni 1968	Reifeprüfung
Aug. 1968-70	Praktikantenzeit in der Uhlschen Apotheke in Germersheim
Sept. 1970	Pharmazeutische Vorprüfung in Neustadt/Wstr.
Okt. 1970-73	Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität Marburg
Okt. 1973	Pharmazeutisches Staatsexamen
Okt. 1973 - März 1976	Graduierten-Stipendium
Okt. 1973 - Febr. 1974	Fortgeschrittenen-Praktikum am Institut für Pharm. Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg
April 1974	Beginn der Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. S.Ebel
Dez. 1975	Vermählung mit der Apothekerin Ursula Krug

Seit Mai 1976	Wissenschaftlicher Angestellter an der Philipps-Universität Marburg
Juli 1978	Geburt einer Tochter, Anja Sabine

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren Professoren:

Berndt, Böhme, Dehnicke, Dimroth, Ebel, Eger, Försterling, Haake, Hartke, Hölzl, Kating, Koransky, Krieglstein, List, Nultsch, Otto, Schiff, Schmitz, Seitz, Unterhalt, Walcher, Wichtl, Willuhn.